

Propiedades de las sustancias puras

Este capítulo comienza con la introducción del concepto de *sustancia pura* y el análisis de la física en los procesos de cambio de fase. Luego, se ilustran varios diagramas de propiedades y las superficies P - v - T de sustancias puras. Una vez demostrado el uso de las tablas de propiedades, se estudia la sustancia hipotética *gas ideal* y la *ecuación de estado de gas ideal*. Se introduce el *factor de compresibilidad* que toma en cuenta la desviación de los gases reales en su comportamiento respecto del de un gas ideal, y se presentan algunas de las ecuaciones de estado más conocidas, como la de Van der Waals, Beattie-Bridgeman y Benedict-Webb-Rubin.



OBJETIVOS

En el capítulo 3, los objetivos son:

- Introducir el concepto de sustancia pura.
- Estudiar la física de los procesos de cambio de fase.
- Ilustrar los diagramas de propiedades P - v , T - v y P - T , y las superficies P - v - T de sustancias puras.
- Demostrar los procedimientos para determinar propiedades termodinámicas de sustancias puras a partir de tablas de propiedades.
- Describir la sustancia hipotética “gas ideal” y la ecuación de estado de gas ideal.
- Aplicar la ecuación de estado de gas ideal en la solución de problemas representativos.
- Introducir el factor de compresibilidad, que toma en cuenta la desviación de gases reales respecto del comportamiento de gas ideal.
- Presentar algunas de las ecuaciones de estado más conocidas.

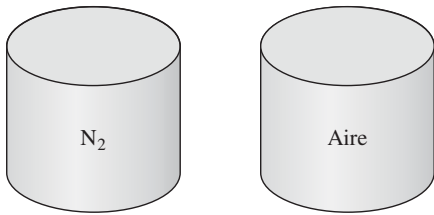


Figura 3-1

El nitrógeno y el aire gaseoso son sustancias puras.

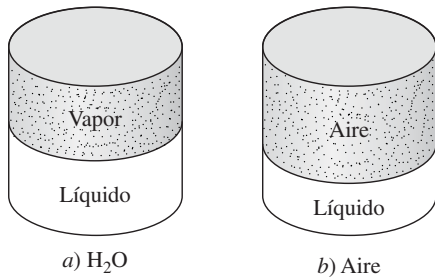


Figura 3-2

Una mezcla de agua líquida y gaseosa es una sustancia pura, pero una mezcla de aire líquido y gaseoso no lo es.

3-1 ▪ Sustancia pura

Una sustancia que tiene una composición química fija en cualquier parte se llama **sustancia pura**. El agua, el nitrógeno, el helio y el dióxido de carbono, por ejemplo, son sustancias puras.

Una sustancia pura no tiene que estar conformada por un solo elemento o compuesto químico. Una mezcla de varios de éstos también puede ser una sustancia pura siempre y cuando la mezcla sea homogénea. El aire, por ejemplo, es una mezcla de varios gases, pero con frecuencia se considera como una sustancia pura porque tiene una composición química uniforme (Fig. 3-1). Sin embargo, la mezcla de aceite y agua no es una sustancia pura, ya que el aceite no es soluble en agua, por lo que se acumula en la superficie y se forman dos regiones químicamente distintas.

Una mezcla de dos o más fases de una sustancia pura se sigue considerando una sustancia pura siempre que la composición química de las fases sea la misma (Fig. 3-2). Una mezcla de hielo y agua líquida, por ejemplo, es una sustancia pura porque ambas fases tienen la misma composición química. No obstante, una mezcla de aire líquido con otro gaseoso, no compone una sustancia pura debido a que la composición del aire líquido es distinta de la del gaseoso y por lo tanto la mezcla ya no es químicamente homogénea. Esto se debe a que los diversos componentes del aire tienen distintas temperaturas de condensación a una presión especificada.

3-2 ▪ Fases de una sustancia pura

Por experiencia se sabe que las sustancias existen en fases diferentes. A temperatura y presión ambiental el cobre es un sólido, el mercurio un líquido y el nitrógeno un gas, pero en condiciones distintas, cada uno podría aparecer en fases diferentes. Aunque son tres las principales —sólida, líquida y gaseosa—, una sustancia puede tener varias fases dentro de la principal, cada una con distinta estructura molecular. Por ejemplo, el carbono existe como grafito o diamante en la fase sólida, el helio tiene dos fases líquidas y el hierro tres fases sólidas. A presiones altas, el hielo existe en siete fases diferentes. Una fase tiene una configuración molecular distinta, es homogénea en todas partes y está separada de las demás fases por superficies frontera de fácil identificación. Las dos fases del H_2O en el agua helada representan un buen ejemplo de esto.

Al estudiar dos fases o cambios de fase en termodinámica, no es necesario poner el interés en la estructura molecular y el comportamiento de las distintas fases, pero sí es muy útil comprender los fenómenos moleculares de cada fase. A continuación se explica de manera breve las transformaciones de fase.

Los enlaces moleculares son más fuertes en los sólidos y más débiles en los gases, debido en parte a que las moléculas en los primeros están más próximas entre sí, mientras que en los gases se hallan separadas por distancias relativamente grandes.

Las moléculas en un **sólido** están dispuestas en un patrón tridimensional (red) que se repite por todo el sólido (Fig. 3-3). A causa de las pequeñas distancias intermoleculares existentes en un sólido, las fuerzas de atracción entre las moléculas son grandes y las mantienen en posiciones fijas. Estas fuerzas de atracción entre moléculas se vuelven de repulsión a medida que la distancia intermolecular se aproxima a cero, lo cual evita que las moléculas se apilen unas sobre otras. Aunque las moléculas en un sólido permanecen en una posición relativamente fija, oscilan de manera continua respecto a sus posiciones de

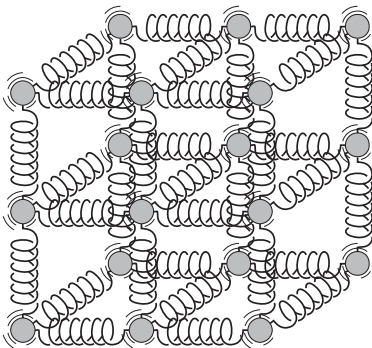


Figura 3-3

Las moléculas en un sólido se mantienen en sus posiciones por medio de grandes fuerzas intermoleculares similares a resortes.

equilibrio. La velocidad de las moléculas durante estas oscilaciones depende de la temperatura: cuando ésta es muy alta, la velocidad (y en consecuencia la cantidad de movimiento) alcanza un punto donde las fuerzas intermoleculares disminuyen de forma parcial y en el que grupos de moléculas se apartan (Fig. 3-4). Éste es el comienzo del proceso de fusión.

El espaciamiento molecular en la fase **líquida** es parecido al de la fase sólida, excepto en que las moléculas ya no están en posiciones fijas entre sí y pueden girar y trasladarse libremente. En un líquido, las fuerzas intermoleculares son más débiles en relación con los sólidos, pero su fuerza es mayor comparada con la de los gases. Comúnmente las distancias entre moléculas experimentan un ligero incremento cuando un sólido se vuelve líquido, pero el agua es una notable excepción.

En la fase **gaseosa**, las moléculas están bastante apartadas, no hay un orden molecular, se mueven al azar con colisiones continuas entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene. Sus fuerzas moleculares son muy pequeñas, particularmente a bajas densidades, y las colisiones son el único modo de interacción entre las moléculas. En la fase gaseosa las moléculas tienen un nivel de energía considerablemente mayor que en la líquida o la sólida; por lo tanto, para que un gas se condense o congele debe liberar antes una gran cantidad de su energía.

3-3 ■ Procesos de cambio de fase en sustancias puras

Hay muchas situaciones prácticas donde dos fases de una sustancia pura coexisten en equilibrio. Algunos ejemplos son: el agua existe como una mezcla de líquido y vapor en la caldera y en el condensador de una termoeléctrica, y el refrigerante pasa de líquido a vapor en el congelador de un refrigerador. Aunque muchos consideran al congelamiento del agua en las tuberías subterráneas como el proceso de cambio de fase más importante, la atención en esta sección se centra en la líquida y de vapor, así como en su mezcla. Como sustancia familiar, el agua se usa para demostrar los principios básicos.

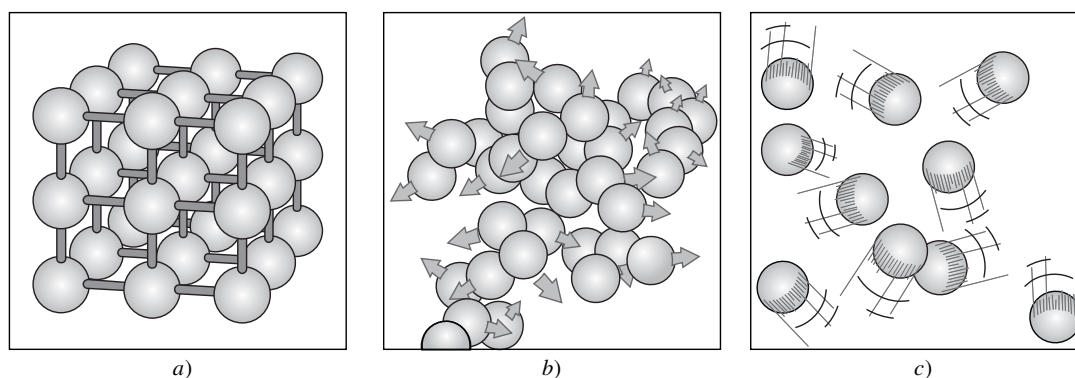


Figura 3-4

Disposición de los átomos en diferentes fases: a) las moléculas están en posiciones relativamente fijas en un sólido, b) grupos de moléculas se apartan entre sí en la fase líquida y c) las moléculas se mueven al azar en la fase gaseosa.

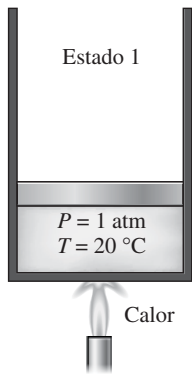


Figura 3-5

A 1 atm y 20 °C, el agua existe en la fase líquida (*líquido comprimido*).

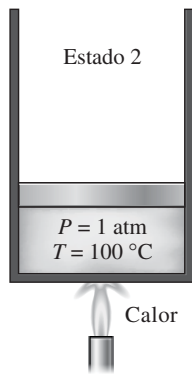


Figura 3-6

A 1 atm de presión y 100 °C, el agua existe como un líquido que está listo para evaporarse (*líquido saturado*).

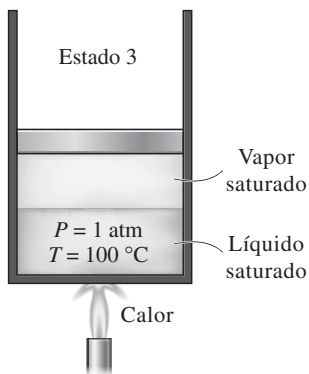


Figura 3-7

A medida que se transfiere más calor, parte del líquido saturado se evapora (*mezcla saturada de líquido-vapor*).

Sin embargo, es necesario recordar que todas las sustancias puras exhiben el mismo comportamiento general.

Líquido comprimido y líquido saturado

Considere un dispositivo de cilindro-émbolo que contiene agua líquida a 20 °C y 1 atm de presión (estado 1, Fig. 3-5). En estas condiciones el agua existe en fase líquida y se denomina **líquido comprimido** o **líquido subenfriado**, lo cual significa que *no está a punto de evaporarse*. Se transfiere calor al agua hasta aumentar su temperatura a, por ejemplo, 40 °C. A medida que aumenta la temperatura, el agua líquida se expande un poco y por consiguiente aumenta su volumen específico. Entonces, debido a esta expansión el émbolo sube ligeramente. La presión en el cilindro permanece constante en 1 atm durante este proceso porque depende de la presión barométrica externa y el peso del émbolo, que son constantes. El agua es aún un líquido comprimido en este estado puesto que no ha comenzado a evaporarse.

Conforme se transfiere más calor, la temperatura aumenta hasta alcanzar 100 °C (estado 2, Fig. 3-6), punto en que el agua todavía permanece líquida, pero cualquier adición de calor hace que se vaporice algo de agua; es decir, está a punto de tener lugar un proceso de cambio de fase de líquido a vapor. Un líquido que está *a punto de evaporarse* se llama **líquido saturado**; así, el estado 2 corresponde al de un líquido saturado.

Vapor saturado y vapor sobrecalentado

Una vez que empieza la ebullición, el aumento de temperatura se detiene hasta que se evapora todo el líquido. Es decir, si la presión se mantiene constante, durante el proceso de cambio de fase la temperatura también lo hará. Es fácil comprobar lo anterior al colocar un termómetro en agua pura que hierve sobre una estufa. A nivel del mar ($P = 1$ atm), el termómetro siempre indicará 100 °C si la cacerola está tapada o no con una tapa ligera. Durante un proceso de ebullición, el único cambio observable es un gran aumento en el volumen y una disminución constante en el nivel del líquido como resultado de una mayor cantidad de éste convertido en vapor.

Casi a la mitad de la línea de evaporación (estado 3, Fig. 3-7), el cilindro contiene cantidades iguales de líquido y vapor. Conforme continúa la transferencia de calor, el proceso de evaporación continuará hasta evaporarse la última gota de líquido (estado 4, Fig. 3-8). En ese punto el cilindro está lleno de vapor, el cual se halla en el borde de la fase líquida. Cualquier cantidad de calor que pierda este vapor hará que se condense (cambio de fase de vapor a líquido). Un vapor que está *a punto de condensarse* se llama **vapor saturado**; por lo tanto, el estado 4 es un estado de vapor saturado, y una sustancia entre los estados 2 y 4 se conoce como vapor húmedo o una **mezcla saturada de líquido-vapor**, debido a que en estos estados las *fases líquida y vapor coexisten* en equilibrio.

Una vez completado, el proceso de cambio de fase termina y se alcanza una región de una sola fase (esta vez vapor). En este punto, transferir más calor da como resultado un aumento de temperatura y de volumen específico (Fig. 3-9). En el estado 5 la temperatura del vapor es, por ejemplo, 300 °C; si se transfiere algo de calor del vapor, la temperatura descendería un poco pero no habría condensación siempre que la temperatura permanezca por encima de 100 °C (para $P = 1$ atm). Un vapor que *no está a punto de condensarse* (es decir, no es vapor saturado) se denomina **vapor sobrecalentado**; por lo tanto, el agua en el estado 5 es un vapor sobrecalentado. El ejemplo descrito de un

proceso de cambio de fase a presión constante se ilustra en la figura 3-10 a partir de un diagrama $T-v$.

Si todo el proceso anterior se invierte, enfriando el agua mientras se mantiene la presión en el mismo valor, el agua regresará al estado 1 trazando de nuevo la misma trayectoria, y de esta manera la cantidad de calor liberado corresponderá a la cantidad de calor suministrada durante el proceso de calentamiento.

En la vida cotidiana, “agua” significa agua líquida y “vapor” indica vapor de agua. Sin embargo, en termodinámica tanto el agua como el vapor significan sólo una cosa: H_2O .

Temperatura de saturación y presión de saturación

Quizá no sea ninguna sorpresa saber que el agua comienza a hervir a $100\text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, en sentido estricto, decir “el agua hierve a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ” es incorrecto. El enunciado correcto es “el agua hierve a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm de presión”. En el ejemplo anterior, la única razón por la que el agua comenzó a hervir a $100\text{ }^\circ\text{C}$ fue porque la presión se mantuvo constante a 1 atm (101.325 kPa). Si la presión dentro del cilindro se elevara a 500 kPa añadiendo pesas en la parte superior del émbolo, el agua empezaría a hervir a $151.8\text{ }^\circ\text{C}$. Es decir, *la temperatura a la cual comienza a hervir el agua depende de la presión; en consecuencia, si la presión es constante, sucede lo mismo con la temperatura de ebullición.*

A una determinada presión, la temperatura a la que una sustancia pura cambia de fase se llama **temperatura de saturación**, T_{sat} . Del mismo modo, a una temperatura determinada, la presión a la que una sustancia pura cambia de fase se llama **presión de saturación**, P_{sat} . A una presión de 101.325 kPa , T_{sat} es de $99.97\text{ }^\circ\text{C}$; mientras que a una temperatura de $99.97\text{ }^\circ\text{C}$, P_{sat} es de 101.325 kPa . (Como se explicó en el capítulo 1, a $100.00\text{ }^\circ\text{C}$, P_{sat} es 101.42 kPa en el ITS-90.)

Las tablas de saturación que muestran la presión de saturación en función de la temperatura (o temperatura de saturación contra la presión) están disponibles prácticamente para todas las sustancias. En la tabla 3-1 se ofrece, para

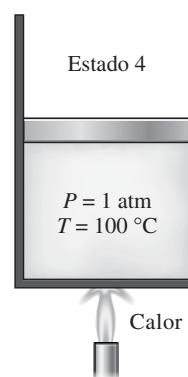


Figura 3-8

A 1 atm de presión, la temperatura permanece constante en $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que se evapora la última gota de líquido (*vapor saturado*).

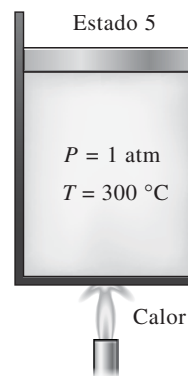


Figura 3-9

Conforme se transfiere más calor, la temperatura del vapor empieza a aumentar (*vapor sobrecalentado*).

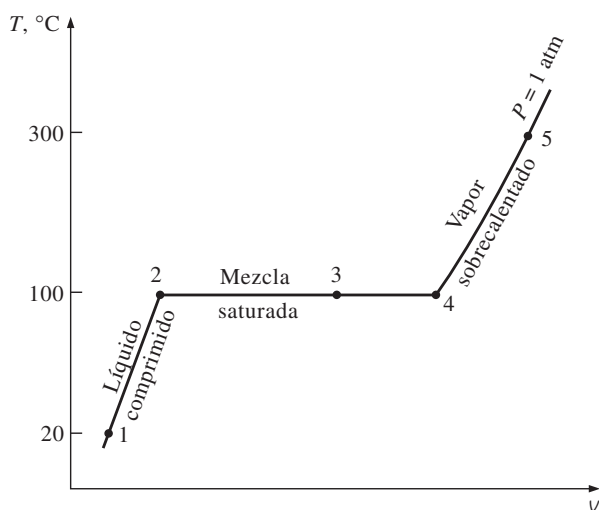


Figura 3-10

Diagrama $T-v$ para el proceso de calentamiento del agua a presión constante.

Tabla 3-1

Presión de saturación (ebullición) del agua a distintas temperaturas

Temperatura, T , °C	Presión de saturación, P_{sat} , kPa
-10	0.26
-5	0.40
0	0.61
5	0.87
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
40	7.39
50	12.35
100	101.4
150	476.2
200	1 555
250	3 976
300	8 588

el agua, una lista parcial extraída de una tabla de este tipo. Ahí se indica que la presión del cambio de fase del agua (ebullición o condensación) a 25 °C debe ser de 3.17 kPa, y la presión del agua se debe mantener a 3 976 kPa (alrededor de 40 atm) para que hierva a 250 °C. Asimismo, el agua se puede congelar al disminuir su presión por debajo de 0.61 kPa.

Para fundir un sólido o vaporizar un líquido se requiere una gran cantidad de energía. La cantidad de ésta que es absorbida o liberada durante el proceso de cambio de fase se llama **calor latente**. Específicamente, la cantidad de energía absorbida durante la fusión se llama **calor latente de fusión** y equivale a la cantidad de energía liberada durante la congelación. De modo similar, la cantidad de energía absorbida durante la evaporación se llama **calor latente de evaporación** y es equivalente a la energía liberada durante la condensación. Las magnitudes de los calores latentes dependen de la temperatura o presión en la que sucede el cambio de fase: a 1 atm de presión, el calor latente de fusión del agua es de 333.7 kJ/kg, mientras que el de evaporación es de 2 256.5 kJ/kg.

Durante un proceso de cambio de fase, resulta obvio que la presión y la temperatura son propiedades dependientes y que hay una relación definida entre ellas, es decir, $T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$. Una gráfica de T_{sat} en función de P_{sat} , como la ilustrada para el agua en la figura 3-11, se llama **curva de saturación de líquido-vapor**. Una curva de esta clase es característica de todas las sustancias puras.

Tras observar la figura 3-11, también resulta claro que T_{sat} se incrementa con P_{sat} y que, en consecuencia, una sustancia a mayores presiones hervirá a temperaturas más altas. En la cocina, temperaturas de ebullición más altas significan tiempos de cocción más cortos y ahorros de energía. Por ejemplo, el cocimiento de un estofado de res puede requerir de una a dos horas en una cacerola normal que funciona a una presión de 1 atm, pero sólo 20 minutos en una olla a presión que funciona a una presión absoluta de 3 atm (temperatura de ebullición correspondiente: 134 °C).

Tanto la presión atmosférica como la temperatura de ebullición del agua disminuyen con la altura; por lo tanto, la cocción toma más tiempo a mayores alturas que al nivel del mar (a menos que se use una olla a presión). Por ejemplo, la presión atmosférica estándar a una altura de 2 000 m es de 79.50 kPa, correspondiente a una temperatura de ebullición de 93.3 °C, a diferencia de los 100 °C al nivel del mar (altura cero). La variación de la temperatura de ebullición del agua debida a la altura, en condiciones atmosféricas estándar, se presenta en la tabla 3-2. Por cada 1 000 m de aumento, la temperatura de ebullición desciende poco más de 3 °C. Observe que la presión atmosférica en

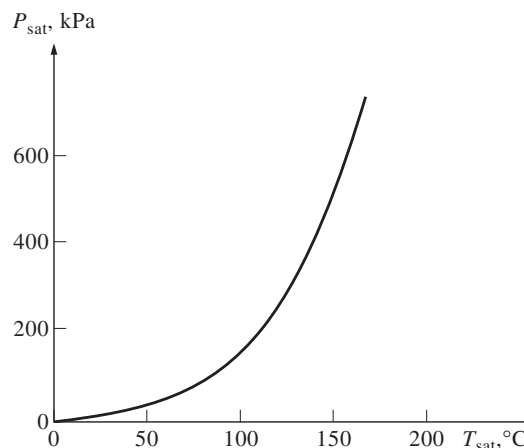


Figura 3-11

Curva de saturación líquido-vapor de una sustancia pura (los valores numéricos son para el agua).

un lugar, al igual que la temperatura de ebullición, cambia ligeramente con las condiciones climáticas, pero este cambio no es mayor a 1 °C para la temperatura de ebullición.

Algunas consecuencias de la dependencia de T_{sat} y P_{sat}

Ya se mencionó que una sustancia a una presión específica hervirá a la temperatura de saturación correspondiente a esa presión. Este fenómeno permite controlar la temperatura de ebullición de una sustancia de manera sencilla: controlando solamente la presión, lo que tiene numerosas aplicaciones en la práctica (más adelante se presentan algunos ejemplos). Lo que está detrás es el impulso natural para lograr el equilibrio de fases, al permitir que cierta cantidad de líquido se evapore actúa tras bambalinas.

Una lata sellada de *líquido refrigerante 134a* está en una habitación a 25 °C. Si la lata ha permanecido suficiente tiempo en la habitación, la temperatura del refrigerante es de 25 °C. Ahora, si la tapa se abre lentamente y se deja escapar algo de refrigerante, la presión de la lata comenzará a disminuir hasta alcanzar la presión atmosférica. Al sostener la lata se nota que su temperatura desciende con rapidez, e incluso se forma hielo en la parte externa si el aire está húmedo. Un termómetro introducido en la lata registra una temperatura de -26 °C cuando la presión desciende hasta 1 atm, que es la temperatura de saturación del refrigerante 134a a esa presión. La temperatura del refrigerante permanece a -26 °C hasta que se vaporiza la última gota.

Otro aspecto de este interesante fenómeno físico es que un líquido no se evapora a menos que absorba energía en una cantidad igual al calor latente de evaporación, que es de 217 kJ/kg para el refrigerante 134a a 1 atm. En consecuencia, la tasa de evaporación del refrigerante depende de la velocidad de transferencia de calor hacia la lata: mientras más rápida sea la transferencia, la tasa de evaporación es mayor. Si hay un aislamiento eficaz, se reduce la tasa de transferencia de calor hacia la lata y, en consecuencia, también la tasa de evaporación del refrigerante. En el caso extremo de que no haya transferencia de calor, el refrigerante permanecerá por tiempo indefinido en la lata a -26 °C, en forma líquida.

La temperatura de ebullición del *nitrógeno* a presión atmosférica es de -196 °C (tabla A-3a), esto significa que la temperatura del nitrógeno líquido expuesto a la atmósfera debe ser de -196 °C porque una parte del nitrógeno se está evaporando. La temperatura del nitrógeno líquido permanece constante en -196 °C hasta agotarse, por eso esta sustancia se usa en estudios científicos que requieren baja temperatura (como la superconductividad) y en aplicaciones criogénicas en las que se mantiene una cámara de prueba a una temperatura constante de -196 °C, lo cual se consigue colocando la cámara en un baño con nitrógeno líquido abierto a la atmósfera. El nitrógeno absorbe cualquier transferencia de calor del ambiente hacia la sección de prueba y se evapora isotérmicamente al tiempo que conserva constante la temperatura de la cámara (Fig. 3-12). Toda la sección de prueba se debe aislar muy bien con el fin de minimizar la transferencia de calor y así evitar el consumo de nitrógeno líquido. Esta sustancia se emplea también con fines prácticos para quemar manchas antiestéticas en la piel: se empapa algodón en nitrógeno líquido y se humedece con éste el área a tratar. A medida que se evapora el nitrógeno, congela la piel afectada absorbiendo su calor rápidamente.

Una manera práctica de enfriar vegetales cubiertos de hojas es mediante **refrigeración por vacío**, que se basa en *reducir la presión* de la cámara de enfriamiento sellada hasta la presión de saturación en la que se obtendrá la

Tabla 3-2

Variación, con la altitud, de la presión atmosférica estándar y la temperatura de ebullición (saturación) del agua

Altura, m	Presión atmosférica, kPa	Temperatura de ebullición, °C
0	101.33	100.0
1 000	89.55	96.5
2 000	79.50	93.3
5 000	54.05	83.3
10 000	26.50	66.3
20 000	5.53	34.7

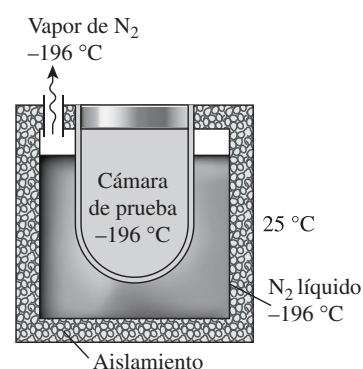


Figura 3-12

La temperatura del nitrógeno líquido expuesto a la atmósfera permanece constante en -196 °C y, de esta manera, la cámara de prueba se mantiene en esa misma temperatura.

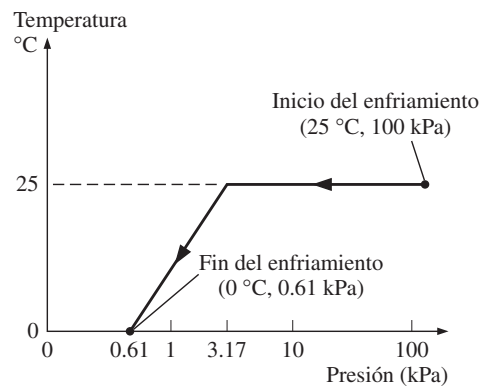


Figura 3-13

Variación debida a la presión de la temperatura de frutas y vegetales durante la refrigeración por vacío de 25 °C a 0 °C.

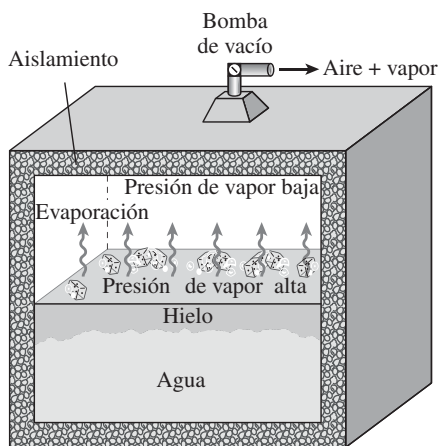


Figura 3-14

En 1775 se produjo hielo al crear vacío en el espacio que ocupaba el aire en un recipiente con agua.

baja temperatura deseada, y evaporando parte del agua de los productos que serán enfriados. Durante este proceso, el calor de evaporación es absorbido de los productos, lo que disminuye su temperatura. La presión de saturación del agua a 0 °C es de 0.61 kPa, por lo que los productos pueden enfriarse a 0 °C disminuyendo la presión a este nivel. La velocidad de enfriamiento se incrementa al disminuir la presión debajo de 0.61 kPa, pero esto no es conveniente debido al peligro de congelación y al costo adicional.

En el enfriamiento por vacío existen dos etapas diferentes: en la primera, los productos a temperatura ambiente (por ejemplo 25 °C) se colocan en la cámara y se inicia la operación. La temperatura permanece constante hasta alcanzar la *presión de saturación*, que es de 3.17 kPa a 25 °C. En la segunda etapa, se mantienen las condiciones de saturación a *presiones cada vez más bajas* y a sus correspondientes *menores temperaturas* hasta alcanzar la deseada (Fig. 3-13).

El enfriamiento por vacío normalmente es más caro que el convencional llevado a cabo por refrigeración, y su uso se limita a aplicaciones en los que el enfriamiento es mucho más rápido. Los productos apropiados para ser enfriados por vacío son aquellos con una gran área superficial por unidad de masa y una alta tendencia a liberar humedad, como la lechuga y la espinaca. Son inadecuados los productos con una baja relación entre área superficial y masa, en especial los que tienen cáscaras relativamente impermeables, como tomates y pepinos. Algunos productos, como las setas y los chícharos o guisantes verdes, se enfrían por vacío de modo exitoso si se humedecen primero.

El enfriamiento por vacío se convierte en **congelación por vacío** si la presión de vapor en la cámara de vacío disminuye por debajo de 0.61 kPa, que es la presión de saturación del agua a 0 °C. La idea de producir hielo mediante una bomba de vacío no es nueva, el doctor William Cullen lo obtuvo en Escocia en 1775 al extraer el aire de un recipiente con agua (Fig. 3-14).

La **colocación del hielo** se usa comúnmente en aplicaciones de enfriamiento a pequeña escala, para eliminar calor y conservar fríos los productos durante su transporte con el aprovechamiento del gran calor latente de fusión de agua, pero su uso se limita a productos que no se dañan por el contacto con hielo, el cual proporciona tanto *humedad* como *refrigeración*.

3-4 ■ Diagramas de propiedades para procesos de cambio de fase

Las variaciones que experimentan las propiedades durante los procesos de cambio de fase se comprenden mejor con la ayuda de diagramas de propiedades. A continuación se construyen y analizan los diagramas $T-v$, $P-v$ y $P-T$ para sustancias puras.

1 Diagrama $T-v$

El proceso de cambio de fase del agua a una presión de 1 atm se describió con detalle en la última sección y en la figura 3-10 se representó mediante un diagrama $T-v$. Ahora se repite este proceso a diferentes presiones para elaborar el diagrama $T-v$.

Se colocan pesas sobre el émbolo hasta que la presión dentro del cilindro alcanza 1 MPa, presión a la que el agua tendrá un volumen específico un poco más pequeño al que tenía cuando la presión era de 1 atm. A medida que se transfiere calor al agua bajo esta nueva presión, el proceso seguirá una trayec-

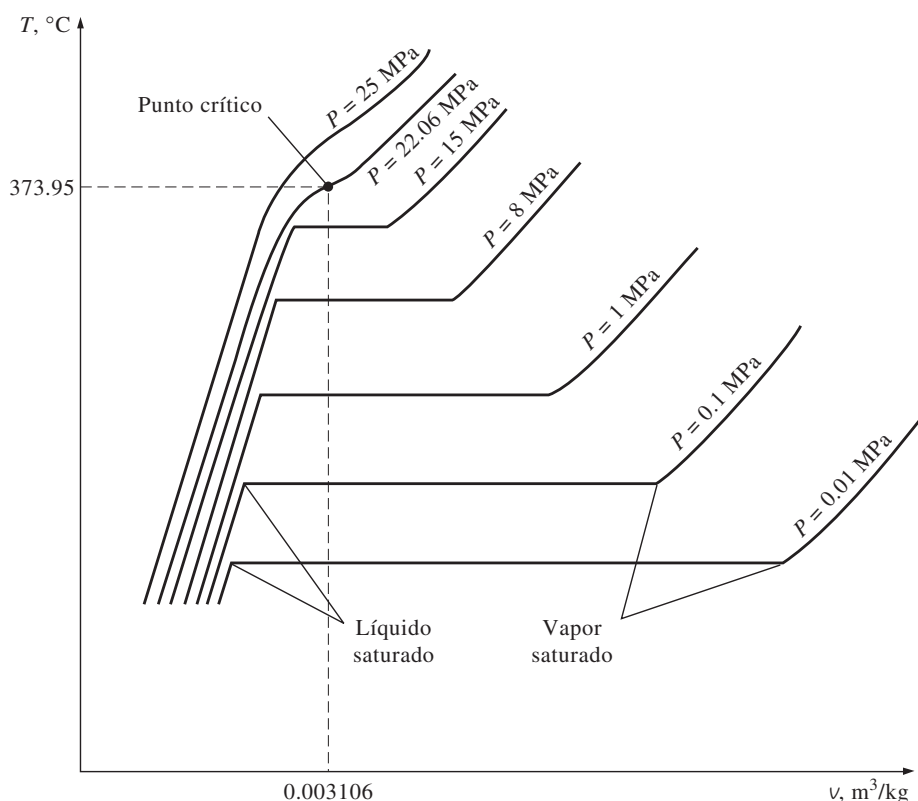


Figura 3-15

Diagrama T - v de procesos de cambio de fase a presión constante de una sustancia pura a diferentes presiones (los valores numéricos son para el agua).

toria muy similar a la del proceso realizado con presión de 1 atm, como se muestra en la figura 3-15, aunque hay algunas diferencias notables: primero, a 1 MPa el agua hervirá a una temperatura mucho más alta (179.9 °C), y segundo, el volumen específico del líquido saturado es más grande y el del vapor saturado más pequeño que los valores correspondientes bajo la presión de 1 atm. Es decir, la línea horizontal que conecta los estados de líquido y vapor saturados es más corta.

Para el caso del agua, a medida que aumenta la presión, esta línea de saturación se acorta (Fig. 3-15) y se convierte en un punto cuando la presión alcanza el valor de 22.06 MPa. Este punto se llama **punto crítico** y se define como *el punto en el que los estados de líquido saturado y de vapor saturado son idénticos*.

La temperatura, la presión y el volumen específico de una sustancia en el punto crítico se denominan, respectivamente, *temperatura crítica* T_{cr} , *presión crítica* P_{cr} y *volumen específico crítico* v_{cr} . Para el agua, las propiedades del punto crítico son $P_{cr} = 22.06$ MPa, $T_{cr} = 373.95$ °C y $v_{cr} = 0.003106$ m³/kg. Para el helio, estos valores son 0.23 MPa, -267.85 °C y 0.01444 m³/kg. En el apéndice, las propiedades críticas para diferentes sustancias se presentan en la tabla A-1.

A presiones superiores a la presión crítica no hay un proceso distinto de cambio de fase (Fig. 3-16), pero el volumen específico de la sustancia aumenta de forma continua y en todo momento sólo hay una fase presente. Al final se asemeja al vapor, pero no se podrá decir cuándo ocurrió el cambio. Por encima

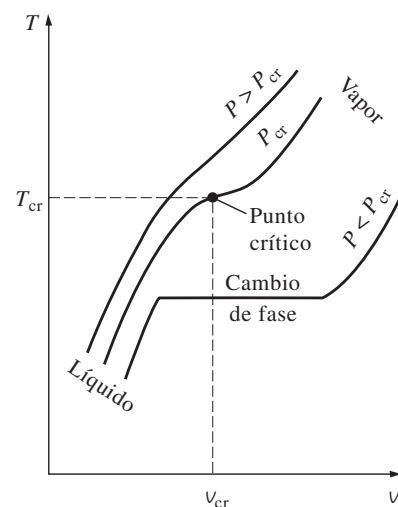


Figura 3-16

A presiones supercríticas ($P > P_{cr}$), no hay proceso definido de cambio de fase (ebullición).

del estado crítico no hay una línea que separe las regiones de líquido comprimido y vapor sobrecalentado, pero es común llamar a la sustancia vapor sobrecalentado a temperaturas superiores a la crítica y líquido comprimido cuando está por debajo de ésta.

Los estados de líquido saturado que se presentan en la figura 3-15 pueden conectarse mediante una línea llamada **línea de líquido saturado**, y los de vapor saturado mediante la **línea de vapor saturado**. Estas dos líneas se unen en el punto crítico formando un punto máximo en la curva (Fig. 3-17a), mientras todos los estados de líquido comprimido se localizan en la región a la izquierda de la línea de líquido saturado, conocida como **región de líquido comprimido**, y los de vapor sobrecalentado se encuentran a la derecha de la línea de vapor saturado, en la **región de vapor sobrecalentado**. En estas dos regiones la sustancia existe en una sola fase, líquida o vapor. Todos los estados que abarcan ambas fases en equilibrio se localizan bajo la curva de saturación, en la llamada **región de mezcla saturada líquido-vapor** o **región húmeda**.

2 Diagrama P - v

La forma general del diagrama P - v de una sustancia pura es similar a la del diagrama T - v , pero líneas de T constante en este diagrama presentan una tendencia hacia abajo, como se ilustra en la figura 3-17b).

Considere una vez más un dispositivo de cilindro-émbolo que contiene agua líquida a 1 MPa y 150 °C. En este estado, el agua existe como un líquido comprimido. Se eliminan una por una las pesas de la parte superior del émbolo, de manera que la presión dentro del cilindro disminuya poco a poco (Fig. 3-18) y se permite que el agua intercambie calor con los alrededores, de modo que su temperatura permanezca constante. A medida que disminuye la presión, el volumen del agua aumenta un poco, y cuando la presión alcanza el valor de saturación (0.4762 MPa) a la temperatura especificada el agua comienza

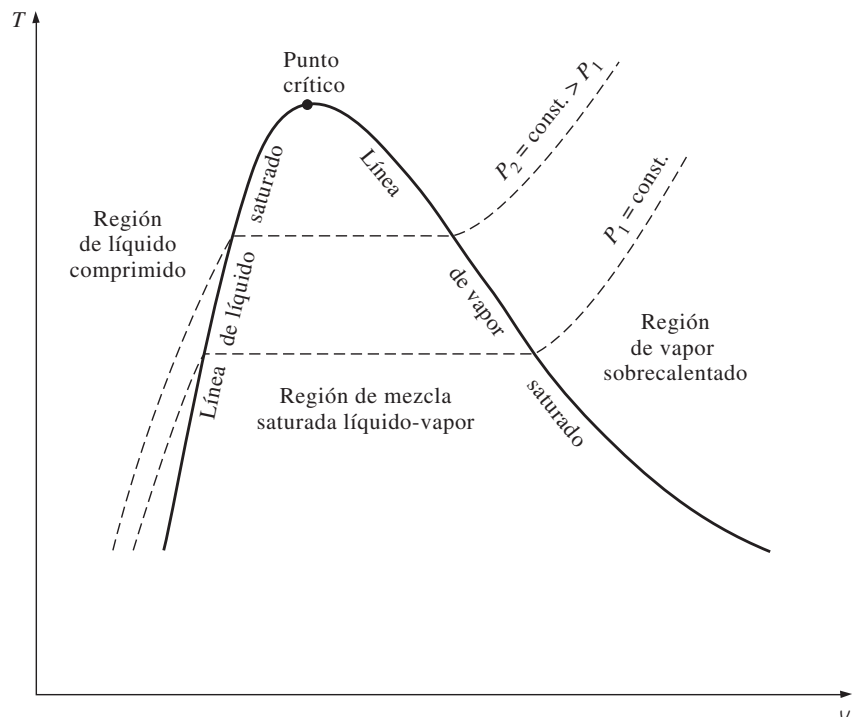


Figura 3-17

a) Diagrama T - v de una sustancia pura.

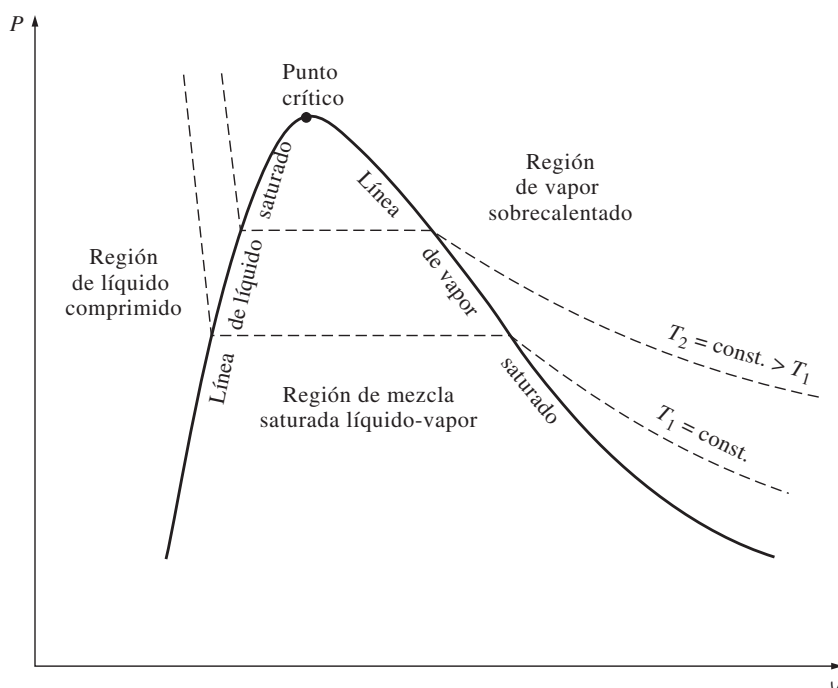


Figura 3-17 (continuación)

b) Diagrama P - v de una sustancia pura.

a hervir. Durante este proceso de evaporación, tanto la temperatura como la presión permanecen constantes, pero el volumen específico aumenta. Una vez que se evapora la última gota de líquido, la reducción adicional en la presión produce otro aumento en el volumen específico. Observe que durante el proceso de cambio de fase no se quitó ninguna de las pesas; si así se hiciera la presión disminuiría y en consecuencia también lo haría la temperatura [puesto que $T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$], por lo que el proceso ya no sería isotérmico.

Cuando el proceso se repite para otras temperaturas, se obtienen trayectorias similares para los procesos de cambio de fase. Al conectar mediante una curva los estados de líquido saturado y vapor saturado, se obtiene el diagrama P - v de una sustancia pura, como ilustra la figura 3-17b).

Ampliación de los diagramas para incluir la fase sólida

Los dos diagramas de equilibrio desarrollados hasta ahora representan estados de equilibrio en los que sólo están presentes las fases líquida y de vapor. Sin embargo, es posible ampliar estos diagramas para incluir a la sólida, así como a las regiones de saturación sólido-líquido y sólido-vapor. Los principios básicos analizados junto con el proceso de cambio de fase líquido-vapor se aplican del mismo modo a los de sólido-líquido y sólido-vapor. La mayor parte de las sustancias se contraen durante un proceso de solidificación (es decir, congelación), pero otras, como el agua, se expanden cuando se congelan. Los diagramas P - v para los dos grupos de sustancias se muestran en las figuras 3-19a) y 3-19b), y ambos diagramas difieren sólo en la región de saturación sólido-líquido. Los diagramas T - v se ven muy similares a los diagramas P - v , en especial para sustancias que se contraen cuando se congelan.

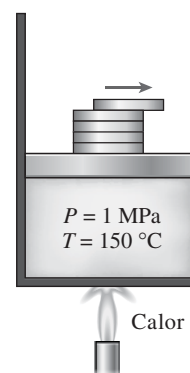
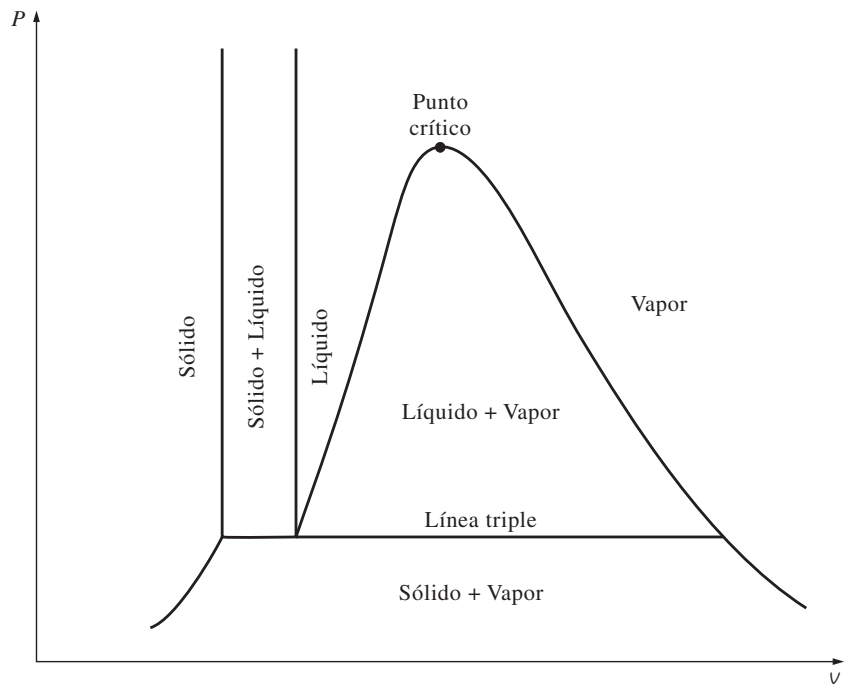


Figura 3-18

La presión en un dispositivo de cilindro-émbolo se puede disminuir al reducir el peso del émbolo.



a) Diagrama $P-v$ de una sustancia que se contrae al congelarse.

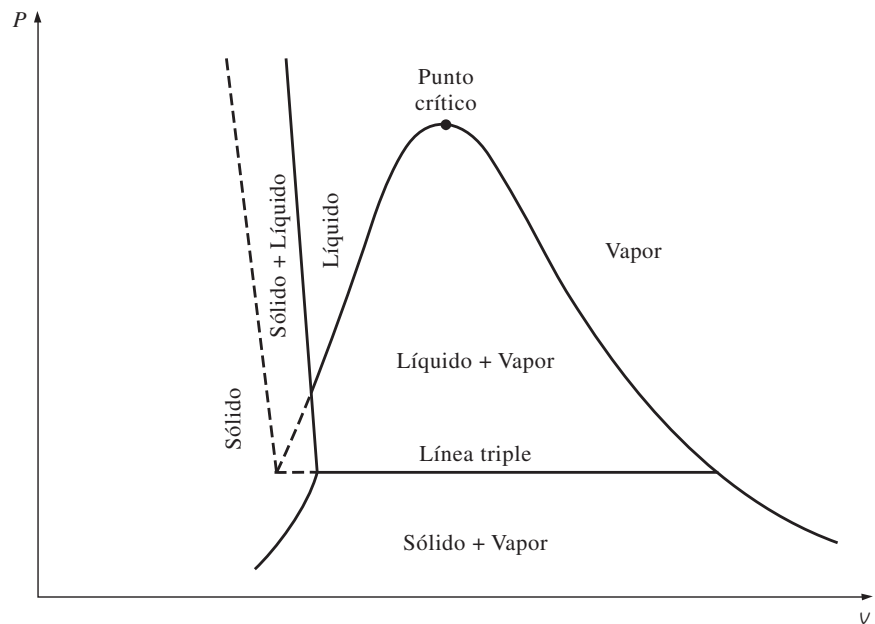


Figura 3-19

Diagramas $P-v$ de sustancias diferentes.

b) Diagrama $P-v$ de una sustancia que se expande al congelarse (por ejemplo, agua).

El hecho de que el agua se expanda al congelarse tiene consecuencias vitales en la naturaleza: si se contrajera cuando se congela, como sucede con la mayor parte de las sustancias, el hielo formado sería más pesado que el agua líquida y se asentaría en el fondo de ríos, lagos u océanos, en lugar de flotar en la superficie. Los rayos del Sol nunca alcanzarían estas capas de hielo y los fondos de muchos ríos, lagos y océanos se cubrirían con hielo casi todo el tiempo, lo cual afectaría seriamente la vida marina.



Figura 3-20

A la presión y temperatura del punto triple, una sustancia existe en tres fases en equilibrio.

Dos fases que están en equilibrio son algo muy familiar, pero en algunas condiciones las tres fases de una sustancia pura también coexisten en equilibrio (Fig. 3-20). En los diagramas P - v o T - v , estos estados de tres fases forman una línea llamada **línea triple**. Los estados que se hallan sobre la línea triple de una sustancia tienen la misma presión y temperatura, pero diferentes volúmenes específicos. Dicha línea aparece como un punto sobre los diagramas P - T ; por lo tanto, se denomina **punto triple**. Las temperaturas y presiones de diversas sustancias en este punto se presentan en la tabla 3-3. Para el agua, la temperatura y presión del punto triple son $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.6117 kPa ,

Tabla 3-3

Temperaturas y presiones del punto triple de varias sustancias

Sustancia	Fórmula	T_{tp} , K	P_{tp} , kPa
Acetileno	C_2H_2	192.4	120
Agua	H_2O	273.16	0.61
Amoniaco	NH_3	195.40	6.076
Argón	A	83.81	68.9
Carbón (grafito)	C	3 900	10 100
Cloruro de hidrógeno	HCl	158.96	13.9
Deuterio	D_2	18.63	17.1
Dióxido de azufre	SO_2	197.69	1.67
Dióxido de carbono	CO_2	216.55	517
Etano	C_2H_6	89.89	8×10^{-4}
Etileno	C_2H_4	104.0	0.12
Helio 4 (punto λ)	He	2.19	5.1
Hexafluoruro de uranio	UF_6	337.17	151.7
Hidrógeno	H_2	13.84	7.04
Mercurio	Hg	234.2	1.65×10^{-7}
Metano	CH_4	90.68	11.7
Monóxido de carbono	CO	68.10	15.37
Neón	Ne	24.57	43.2
Nitrógeno	N_2	63.18	12.6
Óxido nítrico	NO	109.50	21.92
Óxido nitroso	N_2O	182.34	87.85
Oxígeno	O_2	54.36	0.152
Paladio	Pd	1 825	3.5×10^{-3}
Platino	Pt	2 045	2.0×10^{-4}
Titanio	Ti	1 941	5.3×10^{-3}
Xenón	Xe	161.3	81.5
Zinc	Zn	692.65	0.065

Fuente: Datos del National Bureau of Standards (U.S). Circ., 500 (1952).



Figura 3-21

A presiones bajas (inferiores al valor del punto triple), los sólidos se evaporan sin fundirse primero (*sublimación*).

respectivamente. Es decir, las tres fases del agua existirán en equilibrio sólo si la temperatura y la presión tienen precisamente estos valores. Ninguna sustancia puede existir en la fase líquida en equilibrio estable a presiones menores que la del punto triple. Lo mismo sucede con la temperatura de sustancias que se contraen al congelarse. Sin embargo, las sustancias que se hallan a altas presiones existen en la fase líquida a temperaturas menores que la del punto triple; como el agua, que no puede existir en forma líquida en equilibrio a presión atmosférica y temperaturas inferiores a 0 °C, pero existe como un líquido a -20 °C y 200 MPa de presión. Además, el hielo existe en siete fases sólidas diferentes a presiones superiores a 100 MPa.

Hay dos maneras en que una sustancia puede pasar de la fase sólida a la de vapor, ya sea que se funda primero en un líquido y después se evapore, o que se evapore directamente sin haberse fundido previamente. El último caso ocurre a presiones inferiores al valor del punto triple, ya que una sustancia pura no puede existir en la fase líquida a esas presiones (Fig. 3-21). El paso directo de la fase sólida a la de vapor se denomina **sublimación**. Para sustancias que tienen una presión de punto triple superior a la presión atmosférica, como el CO₂ sólido (hielo seco), la sublimación es la única manera de cambiar de la fase sólida a la de vapor en condiciones atmosféricas.

3 Diagrama P - T

En la figura 3-22 se ilustra el diagrama P - T de una sustancia pura, el cual se conoce como **diagrama de fases** porque las tres fases están separadas entre sí por tres líneas: la de sublimación separa las regiones sólida y de vapor, la de evaporación divide las regiones líquida y de vapor, y la de fusión separa las regiones sólida y líquida. Estas tres líneas convergen en el punto triple, donde las tres fases coexisten en equilibrio. La línea de evaporación finaliza en el punto crítico porque por encima de éste no es posible distinguir las fases líquida y de vapor. Las sustancias que se expanden y contraen al congelarse difieren sólo en la línea de fusión en el diagrama P - T .

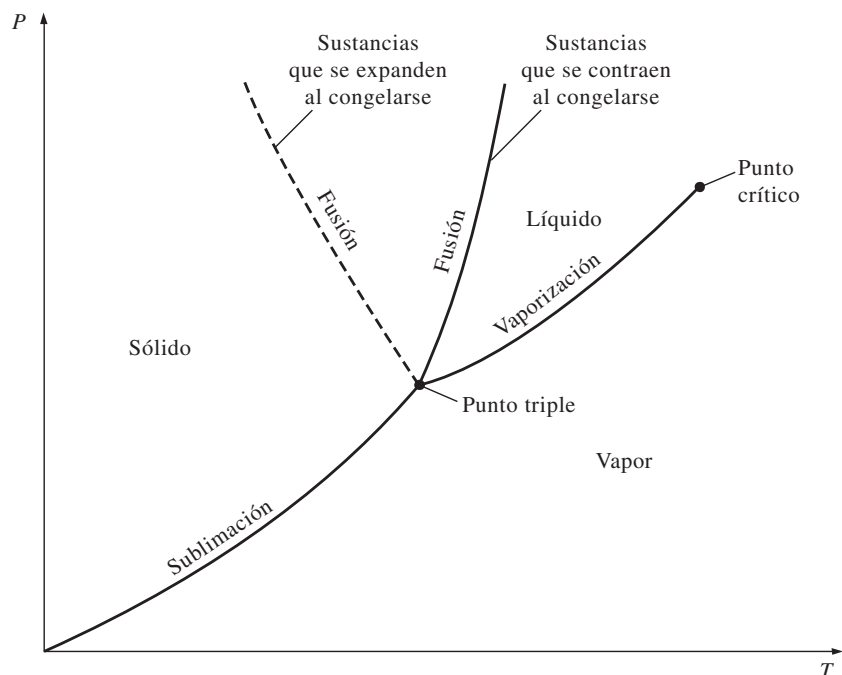


Figura 3-22

Diagrama P - T de sustancias puras.

Superficie $P-v-T$

El estado de una sustancia simple compresible se determina mediante dos propiedades intensivas independientes cualquiera: una vez que se han fijado las dos propiedades, todas las demás se vuelven dependientes. Como cualquier ecuación con dos variables independientes en la forma $z = z(x, y)$ representa una superficie en el espacio, es posible representar el comportamiento $P-v-T$ de una sustancia como una superficie en el espacio, como se muestra en las

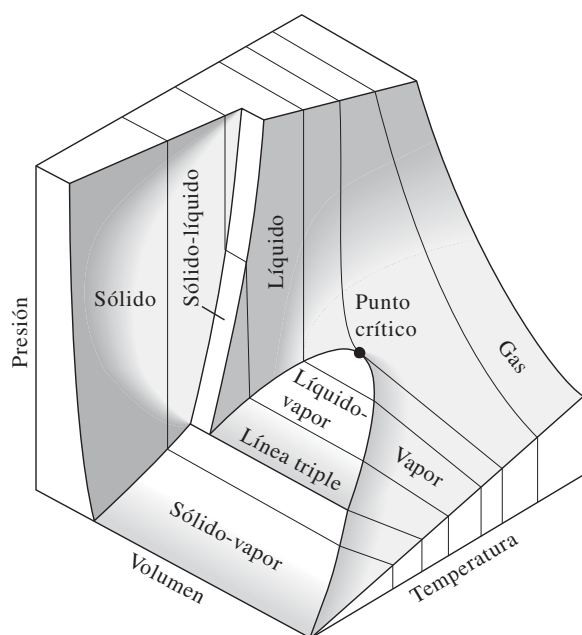


Figura 3-23

Superficie $P-v-T$ de una sustancia que se *contrae* al congelarse.

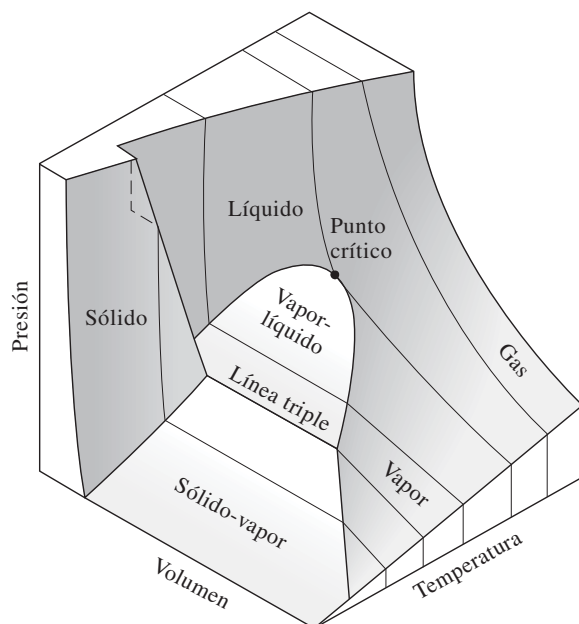


Figura 3-24

Superficie $P-v-T$ de una sustancia que se *expande* al congelarse (como el agua).

figuras 3-23 y 3-24, en las que T y v podrían considerarse como las variables independientes (la base) y P la variable dependiente (la altura).

Todos los puntos sobre la superficie representan estados de equilibrio. La totalidad de los estados a lo largo de la trayectoria de un proceso de cuasiequilibrio yacen sobre la superficie P - v - T , ya que tal proceso debe pasar por estados de equilibrio. Las regiones de una sola fase aparecen como superficies curvas sobre la superficie P - v - T , mientras que las de dos como superficies perpendiculares al plano P - T . Esto es de esperarse porque las proyecciones de las regiones de dos fases sobre el plano P - T son líneas.

Todos los diagramas bidimensionales expuestos hasta ahora son proyecciones de esta superficie tridimensional sobre los planos apropiados. Un diagrama P - v es sólo una proyección de la superficie P - v - T sobre el plano P - v , mientras que el diagrama T - v es una proyección vista desde arriba de esta superficie. Las superficies P - v - T presentan de inmediato una gran cantidad de información, pero en un análisis termodinámico es más conveniente trabajar con diagramas bidimensionales, como los diagramas P - v y T - v .

3-5 ■ Tablas de propiedades

Para la mayor parte de las sustancias, las relaciones entre propiedades termodinámicas son demasiado complejas para expresarse por medio de ecuaciones simples; por lo tanto, las propiedades suelen presentarse en forma de tablas. Algunas propiedades termodinámicas se miden con facilidad, pero otras no y deben calcularse a través de las relaciones que involucren propiedades medibles. Los resultados de estas mediciones y cálculos se presentan en tablas con un formato conveniente. En el siguiente análisis se utilizan tablas de vapor de agua para mostrar el uso de tablas de propiedades termodinámicas. Para otras sustancias, las tablas de propiedades se utilizan de la misma manera.

Para cada sustancia las propiedades termodinámicas se listan en más de una tabla, ya que se prepara una para cada región de interés, como las de vapor sobrecalentado, de líquido comprimido y de saturación (mezcla). Estas tablas se presentan en el apéndice del libro, tanto en unidades del SI como inglesas. Las que están en unidades inglesas tienen el mismo número que las correspondientes en el SI, seguidas de un identificador E. Las tablas A-6 y A-6E, por ejemplo, contienen las propiedades del vapor de agua sobrecalentado, la primera en unidades del SI y la segunda en inglesas. Antes de iniciar la exposición de las tablas es conveniente definir una nueva propiedad llamada *entalpía*.

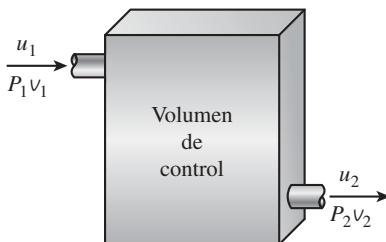


Figura 3-25

La combinación $u + Pv$ suele encontrarse en el análisis de volúmenes de control.

Entalpía: una propiedad de combinación

Quien examine las tablas notará dos nuevas propiedades: entalpía h y entropía s . La entropía es una propiedad relacionada con la segunda ley de la termodinámica y no se usará hasta definirla formalmente en el capítulo 7. Pero en éste sí es conveniente introducir la entalpía.

En el análisis de cierto tipo de procesos, particularmente en la generación de potencia y en refrigeración (Fig. 3-25), a menudo se encuentra la combinación de propiedades $u + Pv$. Para simplificar y por conveniencia, esta com-

binación se define como una nueva propiedad, **entalpía**, la cual se representa mediante el símbolo h :

$$h = u + Pv \quad (\text{kJ/kg}) \quad (3-1)$$

o bien,

$$H = U + PV \quad (\text{kJ}) \quad (3-2)$$

Tanto la entalpía total H , como la entalpía específica h , se indican simplemente como entalpía, ya que el contexto aclarará de cuál se habla. Observe que las ecuaciones anteriores son dimensionalmente homogéneas, es decir, la unidad del producto presión-volumen difiere de la unidad de la energía interna tal vez en un solo factor (Fig. 3-26). Por ejemplo, es fácil mostrar que $1 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ kJ}$. En algunas tablas no se incluye la energía interna u , pero se determina a partir de $u = h - Pv$.

El extendido uso de la propiedad entalpía se debe al profesor Richard Mollier, quien reconoció la importancia del grupo $u + Pv$ en el análisis de turbinas de vapor y en la representación de las propiedades del vapor de agua en forma tabular y gráfica (como en el famoso diagrama de Mollier). Mollier se refirió al grupo $u + Pv$ como *contenido de calor y calor total*, términos que no eran muy congruentes con la terminología de la termodinámica moderna por lo que se sustituyeron en la década de los treinta por el término *entalpía* (de la palabra griega *enthalpien* que significa *calentar*).

1a Estados de líquido saturado y de vapor saturado

Las propiedades de líquido saturado y de vapor saturado para el agua se enumeran en las tablas A-4 y A-5, las cuales proporcionan la misma información pero con una única diferencia: en la A-4 las propiedades se enumeran a partir de la temperatura y en la A-5 por la presión. En consecuencia, es más conveniente utilizar la A-4 cuando se tiene la *temperatura* y la A-5 cuando se tiene la *presión*. El uso de la tabla A-4 se ilustra en la figura 3-27.

El subíndice f se emplea para denotar propiedades de un líquido saturado y el subíndice g para expresar las propiedades de vapor saturado. Estos símbolos son de uso común en termodinámica y provienen del alemán. Otro subíndice común es fg , el cual denota la diferencia entre los valores de vapor saturado y líquido saturado de la misma propiedad. Por ejemplo,

$$v_f = \text{volumen específico del líquido saturado}$$

$$v_g = \text{volumen específico del vapor saturado}$$

$$v_{fg} = \text{diferencia entre } v_g \text{ y } v_f \text{ (es decir, } v_{fg} = v_g - v_f)$$

La cantidad h_{fg} es la **entalpía de vaporización** (o calor latente de vaporización) y representa la cantidad de energía necesaria para evaporar una masa unitaria de líquido saturado a una temperatura o presión determinadas. Disminuye cuando aumenta la temperatura o la presión y se vuelve cero en el punto crítico.

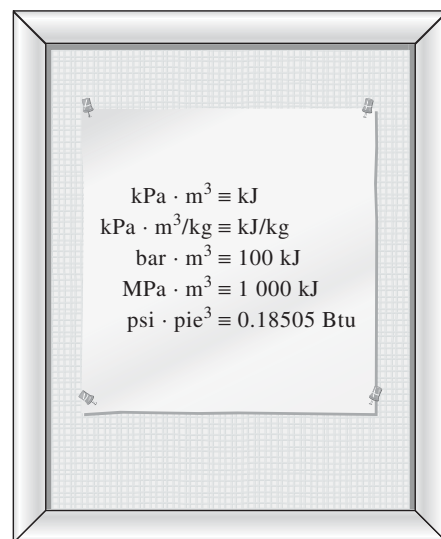


Figura 3-26

El producto *presión × volumen* tiene unidades de energía.

Temp. °C T	Pres. sat. kPa P_{sat}	Volumen específico m^3/kg	
		Líquido sat. v_f	Vapor sat. v_g
85	57.868	0.001032	2.8261
90	70.183	0.001036	2.3593
95	84.609	0.001040	1.9808

↑ Temperatura especificada ↑ Presión de saturación correspondiente ↑ Volumen específico del líquido saturado ↑ Volumen específico del vapor saturado

Figura 3-27

Lista parcial de la tabla A-4.

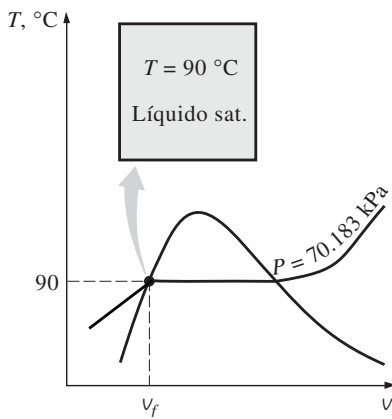


Figura 3-28

Esquema y diagrama T - v para el ejemplo 3-1.

EJEMPLO 3-1 Temperatura del líquido saturado en un recipiente

Un recipiente rígido contiene 50 kg de agua líquida saturada a 90 °C. Determine la presión en el recipiente y el volumen del mismo.

Solución Un recipiente rígido contiene agua líquida saturada. Se determinarán la presión y el volumen del recipiente.

Análisis El estado del agua líquida saturada se muestra en un diagrama T - v , en la figura 3-28. Puesto que en el recipiente existen condiciones de saturación, la presión debe ser la presión de saturación a 90 °C:

$$P = P_{\text{sat a } 90\text{ °C}} = \mathbf{70.183\text{ kPa}} \quad (\text{Tabla A-4})$$

El volumen específico del líquido saturado a 90 °C es

$$v = v_{f \text{ a } 90\text{ °C}} = 0.001036\text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{Tabla A-4})$$

Entonces el volumen total del recipiente es

$$V = m v = (50\text{ kg})(0.001036\text{ m}^3/\text{kg}) = \mathbf{0.0518\text{ m}^3}$$

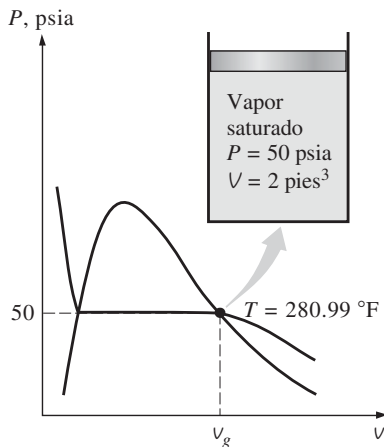


Figura 3-29

Esquema y diagrama P - v para el ejemplo 3-2.

EJEMPLO 3-2 Temperatura del vapor saturado en un cilindro

Un dispositivo que consta de cilindro-émbolo contiene 2 pies³ de vapor de agua saturado a 50 psia de presión. Determine la temperatura y la masa del vapor dentro del cilindro.

Solución Un cilindro contiene vapor de agua saturado. Se determinarán la temperatura y la masa del vapor.

Análisis El estado del vapor saturado se muestra en un diagrama P - v , en la figura 3-29. Puesto que el cilindro contiene vapor saturado a 50 psia, la temperatura interior debe ser la temperatura de saturación a esta presión:

$$T = T_{\text{sat a } 50\text{ psia}} = \mathbf{280.99\text{ °F}} \quad (\text{Tabla A-5E})$$

El volumen específico del vapor saturado a 50 psia es

$$v = v_{g \text{ a } 50\text{ psia}} = 8.5175\text{ pies}^3/\text{lbm} \quad (\text{Tabla A-5E})$$

Entonces la masa del vapor de agua dentro del cilindro es

$$m = \frac{V}{v} = \frac{2\text{ pies}^3}{8.5175\text{ pies}^3/\text{lbm}} = \mathbf{0.235\text{ lbm}}$$

EJEMPLO 3-3 Cambio de volumen y energía durante la evaporación

Una masa de 200 gramos de agua líquida saturada se evapora por completo a una presión constante de 100 kPa. Determine a) el cambio de volumen y b) la cantidad de energía transferida al agua.

Solución Se evapora agua líquida saturada a presión constante. Se determinarán el cambio de volumen y la energía transferida.

Análisis a) El proceso descrito se ilustra en un diagrama P - v , en la figura 3-30. El cambio de volumen por unidad de masa durante el proceso de evapo-

ración es v_{fg} , que es la diferencia entre v_g y v_f . Al tomar de la tabla A-5 estos valores a 100 kPa y sustituir, se obtiene

$$v_{fg} = v_g - v_f = 1.6941 - 0.001043 = 1.6931 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Por lo tanto,

$$\Delta V = m v_{fg} = (0.2 \text{ kg})(1.6931 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.3386 \text{ m}^3$$

b) La cantidad de energía necesaria para evaporar una masa unitaria de sustancia a una determinada presión es la entalpía de evaporación a esa presión, que es $h_{fg} = 2\,257.5 \text{ kJ/kg}$ para el agua a 100 kPa. Por lo tanto, la cantidad de energía transferida es

$$m h_{fg} = (0.2 \text{ kg})(2\,257.5 \text{ kJ/kg}) = 451.5 \text{ kJ}$$

Comentario Observe que se han considerado los primeros cuatro dígitos decimales de v_{fg} mientras que el resto no se toma en cuenta. Esto porque v_g posee números significativos solamente hasta los primeros cuatro decimales y se desconocen los números de los otros lugares decimales. Copiar de la calculadora todos los dígitos significaría que se está suponiendo $v_g = 1.694100$, lo cual no es necesariamente el caso, ya que bien podría ser que $v_g = 1.694138$, porque este número también se trunca en 1.6941. Todos los dígitos del resultado (1.6931) son significativos, pero si no se truncara el resultado, se obtendría $v_{fg} = 1.693057$, lo cual implica falsamente que el resultado es preciso hasta el sexto decimal.

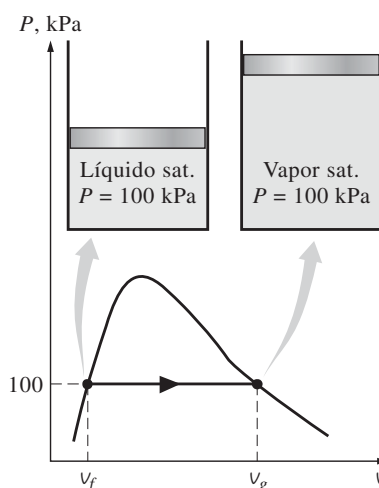


Figura 3-30

Esquema y diagrama P - v para el ejemplo 3-3.

1b Mezcla saturada de líquido-vapor

Durante un proceso de evaporación, una sustancia existe como una parte líquida y otra de vapor, es decir, es una mezcla de líquido saturado y vapor saturado (Fig. 3-31). Para analizar esta mezcla (vapor húmedo) de manera apropiada, es necesario conocer en qué proporciones se hallan dentro de la mezcla las fases líquida y de vapor. Esto se consigue definiendo una nueva propiedad llamada la **calidad** o **título** x como la razón entre la masa de vapor y la masa total de la mezcla:

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} \quad (3-3)$$

donde

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

La calidad tiene significado sólo para *vapor húmedo*, de ahí que para las regiones de líquido comprimido o de vapor sobrecalentado no lo tenga. Su valor está entre 0 y 1: la calidad de un sistema compuesto por *líquido saturado* es 0 (o 0 por ciento) y la de uno compuesto por *vapor saturado* es 1 (o 100 por ciento). En vapor húmedo, la calidad puede servir como una de las dos propiedades intensivas independientes necesarias para describir un estado. Observe que *las propiedades del líquido saturado son las mismas ya sea que éste exista solo o en una mezcla con vapor saturado*. Durante el proceso de vaporización sólo cambia la cantidad de líquido saturado, no sus propiedades, y lo mismo sucede con el vapor saturado.

Un vapor húmedo se puede tratar como una combinación de dos subsistemas: el del líquido saturado y el del vapor saturado. Sin embargo, por lo general se desconoce la cantidad de masa en cada fase; por lo tanto, suele ser más conveniente imaginar que las dos fases se encuentran bien mezcladas y

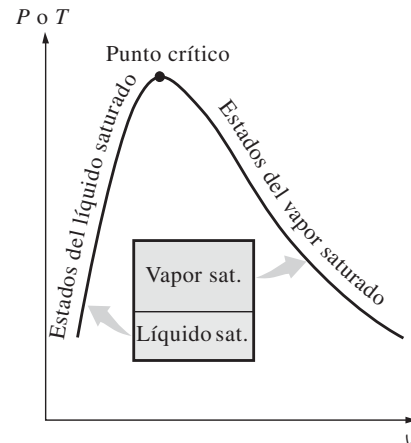


Figura 3-31

Las cantidades relativas de las fases líquida y de vapor en una mezcla saturada se especifican mediante la *calidad* x .

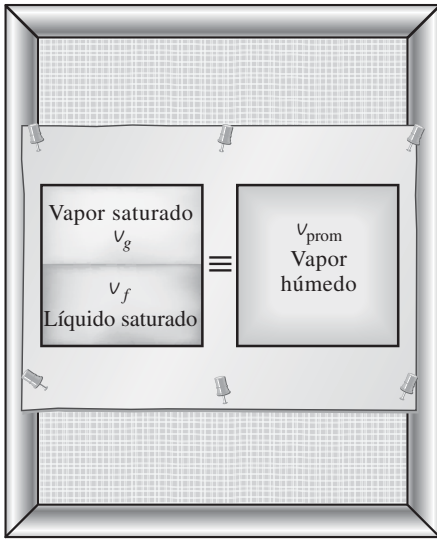


Figura 3-32

Por convención, un sistema de dos fases se puede tratar como una mezcla homogénea.

forman una mezcla homogénea (Fig. 3-32). Entonces, las propiedades de esta “mezcla” serán las propiedades promedio del vapor húmedo en consideración. Esto se ejemplifica a continuación.

Un recipiente contiene un vapor húmedo. El volumen ocupado por el líquido saturado es V_f , mientras que el volumen del vapor saturado es V_g . El volumen total V es la suma de los dos:

$$V = V_f + V_g$$

$$V = mV \longrightarrow m_t V_{prom} = m_f V_f + m_g V_g$$

$$m_f = m_t - m_g \longrightarrow m_t V_{prom} = (m_t - m_g) V_f + m_g V_g$$

Al dividir entre m_t , se obtiene

$$v_{prom} = (1 - x)v_f + xv_g$$

puesto que $x = m_g/m_t$. Esta relación se puede expresar también como

$$v_{prom} = v_f + xv_{fg} \quad (\text{m}^3/\text{kg}) \quad (3-4)$$

donde $v_{fg} = v_g - v_f$. Si se despeja la calidad, se obtiene

$$x = \frac{v_{prom} - v_f}{v_{fg}} \quad (3-5)$$

Con base en esta ecuación, la calidad se puede relacionar con las distancias horizontales en un diagrama $P-v$ o $T-v$ (Fig. 3-33). A una temperatura o presión dadas, el numerador de la ecuación 3-5 es la distancia entre el estado real y el estado del líquido saturado, mientras el denominador es la longitud de toda la línea horizontal que une los estados de líquido saturado y vapor saturado. Un estado de calidad de 50 por ciento queda a la mitad de la línea horizontal.

Es posible repetir el análisis anterior para la energía interna y la entalpía, con los siguientes resultados:

$$u_{prom} = u_f + xu_{fg} \quad (\text{kJ}/\text{kg}) \quad (3-6)$$

$$h_{prom} = h_f + xh_{fg} \quad (\text{kJ}/\text{kg}) \quad (3-7)$$

Todos los resultados tienen el mismo formato, y se pueden resumir en una sola ecuación como

$$y_{prom} = y_f + xy_{fg}$$

donde y es v , u o h . El subíndice “prom” (para “promedio”) normalmente se elimina para simplificar. Los valores de las propiedades promedio de los vapores húmedos están siempre *entre* los valores del líquido saturado y las propiedades de vapor saturado (Fig. 3-34). Es decir,

$$y_f \leq y_{prom} \leq y_g$$

Por último, todos los estados de vapor húmedo se localizan bajo la curva de saturación; por lo tanto, para analizar vapores húmedos todo lo que se necesita son los datos de líquido y de vapor saturados (tablas A-4 y A-5 para el caso del agua).

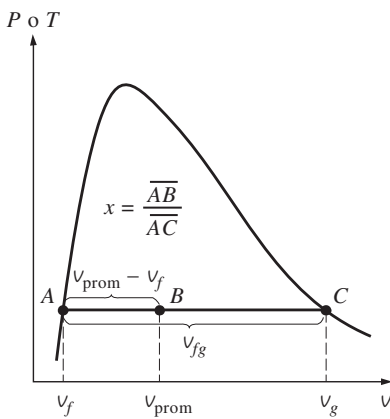


Figura 3-33

La calidad se relaciona con las distancias horizontales en diagramas $P-v$ y $T-v$.

EJEMPLO 3-4 Presión y volumen de un vapor húmedo

Un recipiente rígido contiene 10 kg de agua a 90 °C. Si 8 kg del agua están en forma líquida y el resto como vapor, determine a) la presión en el recipiente y b) el volumen del recipiente.

Solución Un recipiente rígido contiene un vapor húmedo. Se determinarán la presión y el volumen del recipiente.

Análisis a) El estado del vapor húmedo se muestra en la figura 3-35. Como las dos fases coexisten en equilibrio, se tiene un vapor húmedo y la presión debe ser la de saturación a la temperatura dada:

$$P = P_{\text{sat a } 90\text{ °C}} = 70.183 \text{ kPa} \quad (\text{Tabla A-4})$$

b) A 90 °C, se tiene $v_f = 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg}$ y $v_g = 2.3593 \text{ m}^3/\text{kg}$ (tabla A-4). Una manera de hallar el volumen del recipiente es determinar el volumen que ocupa cada fase y luego sumarlos:

$$\begin{aligned} V &= V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g \\ &= (8 \text{ kg})(0.001036 \text{ m}^3/\text{kg}) + (2 \text{ kg})(2.3593 \text{ m}^3/\text{kg}) \\ &= 4.73 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Otra forma es determinar primero la calidad x , luego el volumen específico promedio v y, por último, el volumen total:

$$x = \frac{m_g}{m_t} = \frac{2 \text{ kg}}{10 \text{ kg}} = 0.2$$

$$\begin{aligned} v &= v_f + x v_{fg} \\ &= 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg} + (0.2)[(2.3593 - 0.001036) \text{ m}^3/\text{kg}] \\ &= 0.473 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

y

$$V = m v = (10 \text{ kg})(0.473 \text{ m}^3/\text{kg}) = 4.73 \text{ m}^3$$

Comentario Al parecer, el primer método es más fácil en este caso porque se cuenta con el dato de las masas para cada fase. Sin embargo, en la mayoría de los casos no se cuenta con las masas de cada fase y el segundo método es más conveniente.

EJEMPLO 3-5 Propiedades de vapor húmedo

Un recipiente de 80 L contiene 4 kg de refrigerante 134a a una presión de 160 kPa. Determine a) la temperatura, b) la calidad, c) la entalpía del refrigerante y d) el volumen que ocupa la fase de vapor.

Solución Un recipiente está lleno con refrigerante 134a y se determinarán algunas propiedades del refrigerante.

Análisis a) El estado del vapor húmedo se muestra en la figura 3-36. No se sabe de antemano si el refrigerante está en la región de líquido comprimido,

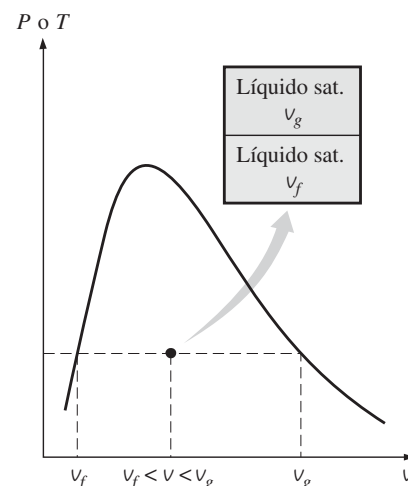


Figura 3-34

El valor v de un vapor húmedo yace entre los valores v_f y v_g a T o P especificadas.

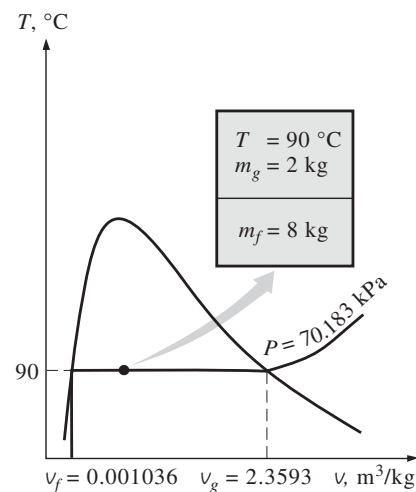


Figura 3-35

Esquema y diagrama T - v para el ejemplo 3-4.

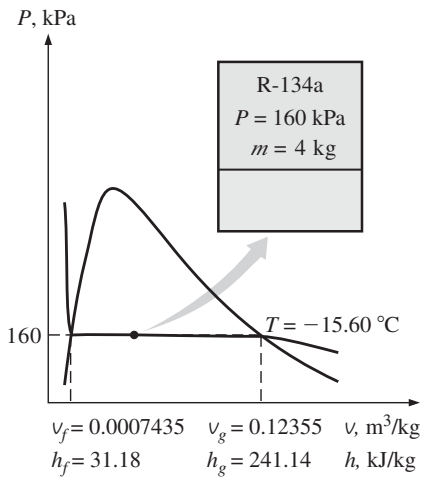


Figura 3-36

Esquema y diagrama P - v para el ejemplo 3-5.

vapor sobrecalentado o vapor húmedo, pero es posible determinarlo al comparar una propiedad adecuada con los valores del líquido y el vapor saturados. De la información dada, se puede determinar el volumen específico:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{0.080 \text{ m}^3}{4 \text{ kg}} = 0.02 \text{ m}^3/\text{kg}$$

A 160 kPa se toma de la tabla

$$v_f = 0.0007435 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_g = 0.12355 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{Tabla A-12})$$

Resulta obvio que $v_f < v < v_g$, y que el refrigerante está en la región de vapor húmedo, de manera que la temperatura debe ser la de saturación a la presión especificada:

$$T = T_{\text{sat a } 160 \text{ kPa}} = -15.60 \text{ °C}$$

b) La calidad se puede determinar a partir de

$$x = \frac{v - v_f}{v_{fg}} = \frac{0.02 - 0.0007435}{0.12355 - 0.0007435} = 0.157$$

c) A 160 kPa, se toma de la tabla A-12 que $h_f = 31.18 \text{ kJ/kg}$ y $h_{fg} = 209.96 \text{ kJ/kg}$. Entonces,

$$\begin{aligned} h &= h_f + xh_{fg} \\ &= 31.18 \text{ kJ/kg} + (0.157)(209.96 \text{ kJ/kg}) \\ &= 64.1 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

d) La masa del vapor es

$$m_g = xm_t = (0.157)(4 \text{ kg}) = 0.628 \text{ kg}$$

y el volumen que ocupa la fase de vapor es

$$V_g = m_g v_g = (0.628 \text{ kg})(0.12355 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.0776 \text{ m}^3 \text{ (o } 77.6 \text{ L)}$$

El resto del volumen (2.4 L) lo ocupa el líquido.

T, °C	v	u	h
	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg
P = 0.1 MPa (99.61 °C)			
Sat.	1.6941	2 505.6	2 675.0
100	1.6959	2 506.2	2 675.8
150	1.9367	2 582.9	2 776.6
⋮	⋮	⋮	⋮
1 300	7.2605	4 687.2	5 413.3
P = 0.5 MPa (151.83 °C)			
Sat.	0.37483	2 560.7	2 748.1
200	0.42503	2 643.3	2 855.8
250	0.47443	2 723.8	2 961.0

Figura 3-37

Una lista parcial de la tabla A-6.

Las tablas de propiedades también contienen información para mezclas saturadas de sólido-vapor. Por ejemplo, las propiedades de mezclas saturadas hielo-vapor de agua se listan en la tabla A-8. Las mezclas saturadas sólido-vapor se manejan igual que las mezclas saturadas de líquido-vapor.

2 Vapor sobrecalentado

En la región situada a la derecha de la línea de vapor saturado y a temperaturas superiores a la temperatura en el punto crítico, una sustancia existe como vapor sobrecalentado. Como la región sobrecalentada es de una sola fase (únicamente la de vapor), la temperatura y la presión ya no son propiedades dependientes y pueden usarse de manera conveniente como dos propiedades independientes en las tablas. El formato de las tablas de vapor sobrecalentado se ilustra en la figura 3-37.

En estas tablas, las propiedades se indican a la derecha de la temperatura para presiones seleccionadas, empezando por los datos de vapor saturado. La temperatura de saturación se da entre paréntesis después del valor de presión.

En comparación con el vapor saturado, el sobrecalentado se caracteriza por

Presiones menores ($P < P_{\text{sat}}$ a una T dada)

Temperaturas superiores ($T > T_{\text{sat}}$ a una P dada)

Volúmenes específicos superiores ($v > v_g$ a una P o T dada)

Energías internas superiores ($u > u_g$ a una P o T dada)

Entalpías superiores ($h > h_g$ a una P o T dada)

EJEMPLO 3-6 Energía interna del vapor sobrecalentado

Determine la energía interna del agua a 20 psia y 400 °F.

Solución Se determinará la energía interna del agua en un estado especificado.

Análisis A 20 psia la temperatura de saturación es 227.92 °F. Como $T > T_{\text{sat}}$, el agua está en la región de vapor sobrecalentado, entonces la energía interna a la presión y temperatura dadas se determina, a partir de la tabla de vapor sobrecalentado (tabla A-6E), como

$$u = 1\,145.1 \text{ Btu/lbm}$$

EJEMPLO 3-7 Temperatura del vapor saturado

Determine la temperatura del agua en un estado donde $P = 0.5 \text{ MPa}$ y $h = 2\,890 \text{ kJ/kg}$.

Solución Se determinará la temperatura del agua en un estado especificado.

Análisis A 0.5 MPa la entalpía del vapor de agua saturado es $h_g = 2\,748.1 \text{ kJ/kg}$. Puesto que $h > h_g$, como se ilustra en la figura 3-38, se tiene de nuevo vapor sobrecalentado. Debajo de 0.5 MPa en la tabla A-6 se lee

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$h, \text{ kJ/kg}$
200	2 855.8
250	2 961.0

Es evidente que la temperatura está entre 200 y 250 °C. Por interpolación lineal se determina que es

$$T = 216.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

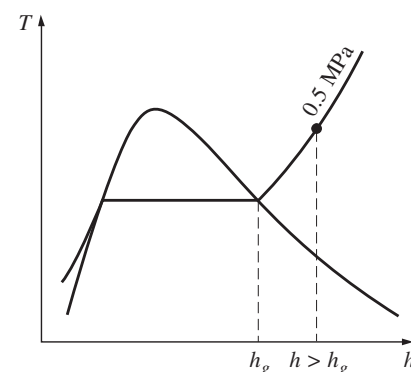


Figura 3-38

A una P especificada, el vapor sobrecalentado existe a una h mayor respecto del vapor saturado (ejemplo 3-7).

3 Líquido comprimido

Las tablas para líquido comprimido no son muy comunes, por lo que la A-7 es la única que se presenta en este libro para dicho caso. El formato de la tabla A-7 es muy similar al de las de vapor sobrecalentado. Una de las razones por las que no hay datos para líquido comprimido es la relativa independencia de sus propiedades respecto a la presión. La variación de las propiedades de líquido comprimido con la presión es muy ligera: aumentar 100 veces esta última ocasiona que las propiedades cambien menos de 1 por ciento.

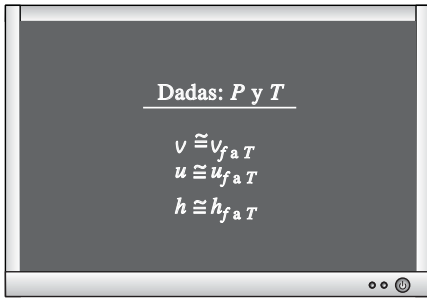


Figura 3-39

Un líquido comprimido se puede aproximar como un líquido saturado a la temperatura dada.

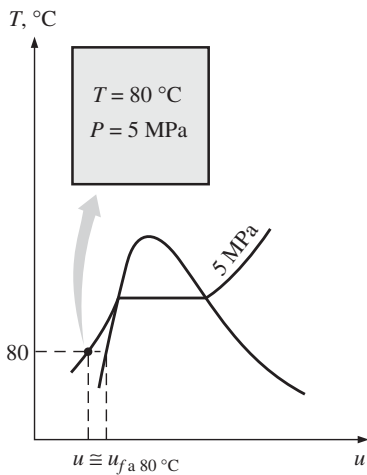


Figura 3-40

Esquema y diagrama T - u para el ejemplo 3-8.

A falta de datos para líquido comprimido, una aproximación general es considerar al líquido comprimido como un líquido saturado a la temperatura dada (Fig. 3-39). Esto se debe a que las propiedades del líquido comprimido tienen mayor dependencia de la temperatura que de la presión. Así,

$$y \cong y_{fa T} \quad (3-8)$$

para líquidos comprimidos donde y es v , u o h . De estas tres, la propiedad cuyo valor es más sensible a las variaciones de presión es la entalpía h . Aunque la aproximación anterior produce un error insignificante en v y u , el error en h puede alcanzar niveles indeseables. Sin embargo, con h a presiones y temperaturas entre bajas y moderadas es posible reducir considerablemente el error al evaluar h a partir de

$$h \cong h_{fa T} + v_{fa T} (P - P_{sat a T}) \quad (3-9)$$

en vez de considerarla igual a h_f . Sin embargo, observe que la aproximación en la ecuación 3-9 no produce ninguna mejora importante a temperaturas y presiones entre moderadas y altas, e incluso podría resultar contraproducente y causar un error mayor debido a la corrección hecha a temperaturas y presiones muy altas (véase Kostic, 2006).

En general, un líquido comprimido está caracterizado por

- Presiones superiores ($P > P_{sat}$ a una T dada)
- Temperaturas inferiores ($T < T_{sat}$ a una P dada)
- Volúmenes específicos inferiores ($v < v_f$ a una P o T dada)
- Energías internas inferiores ($u < u_f$ a una P o T dada)
- Entalpías inferiores ($h < h_f$ a una P o T dada)

Al contrario del vapor sobrecalentado, las propiedades del líquido comprimido no son muy diferentes de los valores correspondientes para el líquido saturado.

EJEMPLO 3-8 Aproximación del líquido comprimido como líquido saturado

Determine la energía interna del agua líquida comprimida a 80 °C y 5 MPa, con a) datos de la tabla para líquido comprimido y b) datos para líquido saturado. ¿Cuál es el error en el segundo caso?

Solución Se determinarán los valores exacto y aproximado de la energía interna del agua líquida.

Análisis A 80 °C la presión de saturación del agua es de 47.416 kPa, y como 5 MPa $>$ P_{sat} , es obvio que se tiene líquido comprimido, como se ilustra en la figura 3-40.

a) De la tabla de líquido comprimido (tabla A-7)

$$\left. \begin{array}{l} P = 5 \text{ MPa} \\ T = 80^\circ\text{C} \end{array} \right\} u = 333.82 \text{ kJ/kg}$$

b) De la tabla de saturación (tabla A-4), se lee

$$u \cong u_{fa 80^\circ\text{C}} = 334.97 \text{ kJ/kg}$$

El error en que se incurre es

$$\frac{334.97 - 333.82}{333.82} \times 100 = 0.34\%$$

que es menor a 1 por ciento.

Estado de referencia y valores de referencia

Los valores de u , h y s no se pueden medir directamente y se calculan a partir de propiedades medibles mediante las relaciones entre propiedades termodinámicas. Sin embargo, con estas relaciones se obtienen los *cambios* en las propiedades y no sus valores en estados específicos. Por lo tanto, es necesario elegir un *estado de referencia* conveniente y asignar un valor *cero* para una propiedad o propiedades convenientes en ese estado: para el agua, el estado de líquido saturado a 0.01 °C se toma como el estado de referencia, y a la energía interna y la entropía se les asignan valores cero. Para el refrigerante 134a se toma como estado de referencia el del líquido saturado a -40 °C , y a entalpía y entropía se les da el valor cero. Observe que algunas propiedades tienen valores negativos como consecuencia del estado de referencia elegido.

En ocasiones, tablas diferentes muestran distintos valores para algunas propiedades en el mismo estado, como resultado de usar un estado de referencia diferente. A pesar de esto, la termodinámica se interesa por los *cambios* de las propiedades, por lo que el estado de referencia elegido no tiene consecuencias en los cálculos siempre que los valores empleados sean de un solo conjunto congruente de tablas o diagramas.

EJEMPLO 3-9 El uso de las tablas de vapor para determinar propiedades

Para el agua, determine las propiedades faltantes y las descripciones de fase en la siguiente tabla:

	T , °C	P , kPa	u , kJ/kg	x	Descripción de fase
a)		200		0.6	
b)	125		1 600		
c)		1 000	2 950		
d)	75	500			
e)		850		0.0	

Solución Se determinarán en varios estados las propiedades y las descripciones de fase del agua.

Análisis a) La calidad se da como $x = 0.6$, lo que significa que 60 por ciento de la masa está en la fase de vapor y 40 por ciento se encuentra en la fase líquida. Por lo tanto, se tiene una mezcla saturada líquido-vapor (vapor húmedo) a una presión de 200 kPa. Entonces la temperatura debe ser la de saturación a la presión dada:

$$T = T_{\text{sat a 200 kPa}} = \mathbf{120.21\text{ °C}} \quad (\text{Tabla A-5})$$

A 200 kPa, se obtiene de la tabla A-5 que $u_f = 504.50\text{ kJ/kg}$ y $u_{fg} = 2\,024.6\text{ kJ/kg}$. Entonces la energía interna promedio de la mezcla es

$$\begin{aligned} u &= u_f + xu_{fg} \\ &= 504.50\text{ kJ/kg} + (0.6)(2\,024.6\text{ kJ/kg}) \\ &= \mathbf{1\,719.26\text{ kJ/kg}} \end{aligned}$$

b) Esta vez la temperatura y la energía interna están disponibles, pero se desconoce qué tabla usar para determinar las propiedades faltantes debido a que no hay una pista sobre si se tiene vapor húmedo, líquido comprimido o vapor sobrecalentado. Para determinar la región se recurre primero a la tabla de sa-

turación (tabla A-4) y se determinan los valores de u_f y u_g a la temperatura dada. A $125\text{ }^\circ\text{C}$, se lee $u_f = 524.83\text{ kJ/kg}$ y $u_g = 2\,534.3\text{ kJ/kg}$. A continuación se compara el valor dado de u con estos valores de u_f y u_g recordando que

si	$u < u_f$	se tiene <i>líquido comprimido</i>
si	$u_f \leq u \leq u_g$	se tiene <i>vapor húmedo</i>
si	$u > u_g$	se tiene <i>vapor sobrecalentado</i>

El valor de u en este caso es $1\,600$, el cual cae entre los valores de u_f y u_g a $125\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, se trata de un vapor húmedo. Entonces la presión debe ser la de saturación a la temperatura dada:

$$P = P_{\text{sat a } 125\text{ }^\circ\text{C}} = \mathbf{232.23\text{ kPa}} \quad (\text{Tabla A-4})$$

La calidad se determina a partir de

$$x = \frac{u - u_f}{u_{fg}} = \frac{1\,600 - 524.83}{2\,009.5} = \mathbf{0.535}$$

Los criterios anteriores para determinar si se tiene líquido comprimido, vapor húmedo o vapor sobrecalentado también se pueden usar cuando la entalpía h o el volumen específico v se dan en lugar de la energía interna u , o cuando se tiene la presión en vez de la temperatura.

c) Este caso es similar al *b)*, excepto en que se da la presión en lugar de la temperatura. Siguiendo el argumento anterior, se leen los valores de u_f y u_g a la presión especificada: a 1 MPa , se tiene $u_f = 761.39\text{ kJ/kg}$ y $u_g = 2\,582.8\text{ kJ/kg}$. El valor de u especificado es $2\,950\text{ kJ/kg}$, el cual es mucho mayor que el valor de u_g a 1 MPa . En consecuencia, se tiene vapor sobrecalentado y la temperatura en este estado se determina de la tabla de vapor sobrecalentado mediante interpolación, como

$$T = \mathbf{395.2\text{ }^\circ\text{C}} \quad (\text{Tabla A-6})$$

En este caso la columna de la calidad quedaría en blanco puesto que no tiene significado para un vapor sobrecalentado.

d) En este otro caso se dan la temperatura y la presión, pero nuevamente no se puede decir qué tabla usar para determinar las propiedades faltantes porque se ignora si se tiene vapor húmedo, líquido comprimido o vapor sobrecalentado. Para determinar la región de la que se trata, se recurre a la tabla de saturación (tabla A-5) y se determina la temperatura de saturación a la presión dada: a 500 kPa , se tiene $T_{\text{sat}} = 151.83\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se compara el valor T dado con el de T_{sat} , sin olvidar que

si	$T < T_{\text{sat a } P \text{ dada}}$	se tiene <i>líquido comprimido</i>
si	$T = T_{\text{sat a } P \text{ dada}}$	se tiene <i>vapor húmedo</i>
si	$T > T_{\text{sat a } P \text{ dada}}$	se tiene <i>vapor sobrecalentado</i>

Para el caso en cuestión, el valor de T dado es $75\text{ }^\circ\text{C}$, el cual es menor que T_{sat} a la presión especificada. Por lo tanto, se tiene líquido comprimido (Fig. 3-41) y, comúnmente, se determinaría el valor de la energía interna a partir de la tabla de líquido comprimido, pero esta vez la presión dada es mucho menor que el valor mínimo de presión que aparece en la tabla de líquido comprimido (que es 5 MPa); por consiguiente, se justifica tratar el líquido comprimido como líquido saturado a la temperatura dada (*no presión*):

$$u \cong u_{f \text{ a } 75\text{ }^\circ\text{C}} = \mathbf{313.99\text{ kJ/kg}} \quad (\text{Tabla A-4})$$

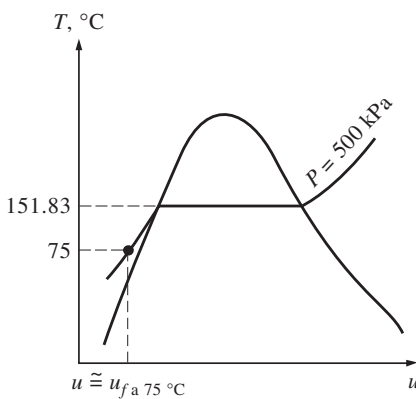


Figura 3-41

A P y T dadas, una sustancia pura existirá como un líquido comprimido si $T < T_{\text{sat a } P}$.

En este caso, la columna de la calidad quedaría en blanco porque la calidad no tiene significado en la región de líquido comprimido.

e) La calidad se da como $x = 0$; por lo tanto, se tiene líquido saturado a la presión especificada de 850 kPa. Entonces la temperatura debe ser la de saturación a la presión dada, mientras que la energía interna debe tener el valor del líquido saturado:

$$\begin{aligned} T &= T_{\text{sat a 850 kPa}} = 172.94 \text{ }^\circ\text{C} \\ u &= u_{f \text{ a 850 kPa}} = 731.00 \text{ kJ/kg} \quad (\text{Tabla A-5}) \end{aligned}$$

3-6 ■ Ecuación de estado de gas ideal

Las tablas proporcionan información muy exacta acerca de las propiedades, pero son voluminosas y vulnerables a errores tipográficos. Un enfoque más práctico y deseable sería tener entre las propiedades algunas relaciones simples que sean suficientemente generales y precisas.

Cualquier ecuación que relacione la presión, la temperatura y el volumen específico de una sustancia se denomina **ecuación de estado**. Las relaciones de propiedades que comprenden a otras pertenecientes a una sustancia que se halla en estados de equilibrio, también se conocen como ecuaciones de estado. Hay varias ecuaciones de estado, algunas sencillas y otras muy complejas: la más sencilla y mejor conocida para sustancias en la fase gaseosa es la ecuación de estado de gas ideal, la cual predice el comportamiento P - v - T de un gas con bastante exactitud, dentro de cierta región elegida adecuadamente.

Las palabras *gas* y *vapor* a menudo se utilizan como sinónimos y comúnmente a la fase de vapor de una sustancia se le llama *gas* cuando su temperatura es más alta que la temperatura crítica. El *vapor* normalmente implica un gas que no se encuentra muy alejado del estado de condensación.

En 1662 el inglés Robert Boyle observó durante sus experimentos con una cámara de vacío que la presión de los gases es inversamente proporcional a su volumen. En 1802, los franceses J. Charles y J. Gay-Lussac determinaron de modo experimental que a bajas presiones el volumen de un gas es proporcional a su temperatura. Es decir,

$$P = R \left(\frac{T}{v} \right)$$

o bien,

$$Pv = RT \quad (3-10)$$

donde la constante de proporcionalidad R se denomina **constante del gas**. La ecuación 3-10 es la **ecuación de estado de gas ideal**, o sencillamente **relación de gas ideal**; un gas que obedece esta relación recibe el nombre de **gas ideal**. En esta ecuación, P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta y v es el volumen específico.

La constante R es diferente para cada gas (Fig. 3-42) y se determina a partir de

$$R = \frac{R_u}{M} \quad (\text{kJ/kg} \cdot \text{K} \text{ o } \text{kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})$$

Sustancia	R , kJ/kg · K
Aire	0.2870
Helio	2.0769
Argón	0.2081
Nitrógeno	0.2968

Figura 3-42

Sustancias diferentes tienen distintas constantes del gas.

donde R_u es la **constante universal de los gases** y M es la masa molar (llamada también *peso molecular*) del gas. La constante R_u es la misma para todas las sustancias y su valor es

$$R_u = \begin{cases} 8.31447 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ 8.31447 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \\ 0.0831447 \text{ bar} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \\ 1.98588 \text{ Btu/lbmol} \cdot \text{R} \\ 10.7316 \text{ psia} \cdot \text{pie}^3/\text{lbmol} \cdot \text{R} \\ 1\,545.37 \text{ pie} \cdot \text{lbf} \cdot \text{lbmol} \cdot \text{R} \end{cases} \quad (3-11)$$

La **masa molar** M se define como *la masa de un mol* (llamada también *gramo-mol*, abreviado *gmol*) *de una sustancia en gramos*, o bien, *la masa de un kmol* (llamada también *kilogramo-mol*, abreviado *kgmol*) *en kilogramos*. En unidades inglesas es la masa de 1 lbmol en lbf. Note que por la forma en que está definida, la masa molar de una sustancia tiene el mismo valor numérico en ambos sistemas de unidades. Cuando se dice que la masa molar del nitrógeno es 28, significa que la masa de un kmol de nitrógeno es 28 kg, o que la masa de 1 lbmol de nitrógeno es 28 lbf. Es decir, $M = 28 \text{ kg/kgmol} = 28 \text{ lbf/lbmol}$. La masa de un sistema es igual al producto de su masa molar M y el número de moles N :

$$m = MN \quad (\text{kg}) \quad (3-12)$$

Los valores de R y de M para varias sustancias se presentan en la tabla A-1.

La ecuación de estado del gas ideal se escribe de varias maneras diferentes:

$$V = m\nu \longrightarrow PV = mRT \quad (3-13)$$

$$mR = (MN)R = NR_u \longrightarrow PV = NR_u T \quad (3-14)$$

$$V = N\bar{\nu} \longrightarrow P\bar{\nu} = R_u T \quad (3-15)$$

donde $\bar{\nu}$ es el volumen molar específico, es decir, el volumen por unidad de mol (en m^3/kmol o $\text{pie}^3/\text{lbmol}$). En este libro, el guión que aparece arriba de una propiedad denota valores *basados en unidad de mol* (Fig. 3-43).

Al escribir dos veces la ecuación 3-13 para una masa fija y simplificar, las propiedades de un gas ideal en dos estados diferentes se relacionan entre sí por medio de

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (3-16)$$

Un gas ideal es una sustancia *imaginaria* que obedece a la relación $P\nu = RT$. Experimentalmente, se ha observado que la relación de gas ideal se aproxima mucho al comportamiento P - ν - T de los gases reales a bajas densidades: ya que bajo condiciones que implican presiones bajas y temperaturas altas la densidad de un gas disminuye y se comporta como gas ideal. A qué se refiere con baja presión y alta temperatura se explicarán posteriormente.

Para intereses prácticos, muchos gases familiares como el aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, helio, argón, neón, criptón e incluso algunos más pesados como el dióxido de carbono, pueden tratarse como gases ideales con un margen de error insignificante (con frecuencia menor a 1 por ciento). Sin embargo, los gases densos, como el vapor de agua en las centrales eléctricas y el vapor de refrigerante en los refrigeradores, no deben considerarse como gases ideales, por lo que es necesario usar tablas de propiedades.

Por unidad de masa	Por unidad de mol
$\nu, \text{m}^3/\text{kg}$	$\bar{\nu}, \text{m}^3/\text{kmol}$
$u, \text{kJ}/\text{kg}$	$\bar{u}, \text{kJ}/\text{kmol}$
$h, \text{kJ}/\text{kg}$	$\bar{h}, \text{kJ}/\text{kmol}$

Figura 3-43

Las propiedades por unidad de mol se denotan con un guión superior.

EJEMPLO 3-10 Elevación de temperatura del aire en un neumático durante un viaje

La presión manométrica de un neumático de automóvil se mide como 210 kPa antes de un viaje, y 220 kPa después del viaje, en una ubicación donde la presión atmosférica es de 95 kPa (Fig. 3-44). Suponiendo que el volumen del neumático permanece constante y la temperatura del aire antes del viaje es de 25 °C, determine la temperatura del aire en el neumático después del viaje.

Solución La presión de un neumático de automóvil se mide antes y después de un viaje. La temperatura del aire en el neumático después del viaje se debe determinar.

Suposiciones **1** El volumen del neumático permanece constante. **2** El aire es un gas ideal.

Propiedades La presión atmosférica local es de 95 kPa.

Análisis Las presiones absolutas en el neumático antes y después del viaje son

$$P_1 = P_{\text{manométrica1}} + P_{\text{atm}} = 210 + 95 = 305 \text{ kPa}$$

$$P_2 = P_{\text{manométrica2}} + P_{\text{atm}} = 220 + 95 = 315 \text{ kPa}$$

Observe que el aire es un gas ideal y el volumen es constante, y la temperatura del aire se determina como

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \longrightarrow T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1 = \frac{315 \text{ kPa}}{305 \text{ kPa}} (25 + 273 \text{ K}) = 307.8 \text{ K} = 34.8 \text{ °C}$$

Por lo tanto, la temperatura absoluta del aire en el neumático aumentará en 3.29 por ciento

Comentario Observe que la temperatura del aire se ha elevado casi 10 °C. Esto muestra la importancia de medir las presiones de los neumáticos antes de viajes largos, para evitar errores debidos a la elevación de la temperatura del aire en el neumático. Asimismo, observe que se usa la unidad Kelvin para la temperatura en la relación de gases ideales.



Figura 3-44

© Stockbyte/Getty Images RF

¿El vapor de agua es un gas ideal?

Esta pregunta no se contesta con un simple sí o no. El error en que se incurre al considerar el vapor de agua como un gas ideal se calcula y se representa en la figura 3-45, en la que es claro que a presiones inferiores a 10 kPa el vapor de agua se puede considerar como un gas ideal, sin importar su temperatura, con un error insignificante (menor de 0.1 por ciento). Sin embargo, a presiones superiores suponer que el vapor de agua es un gas ideal produce errores inaceptables, en particular en la vecindad del punto crítico y la línea de vapor saturado (mayores a 100 por ciento). Por lo tanto, para sistemas de aire acondicionado el vapor de agua en el aire se puede tratar como un gas ideal sin ningún error porque la presión del vapor de agua es muy baja. No obstante, las presiones que se manejan en centrales eléctricas son muy altas, así que en tales casos no deben usarse las relaciones de gas ideal.

3-7 ▪ Factor de compresibilidad, una medida de la desviación del comportamiento de gas ideal

La ecuación de gas ideal es muy simple, por lo tanto, muy conveniente de usar. Pero como ilustra la figura 3-45, los gases se desvían de manera impor-

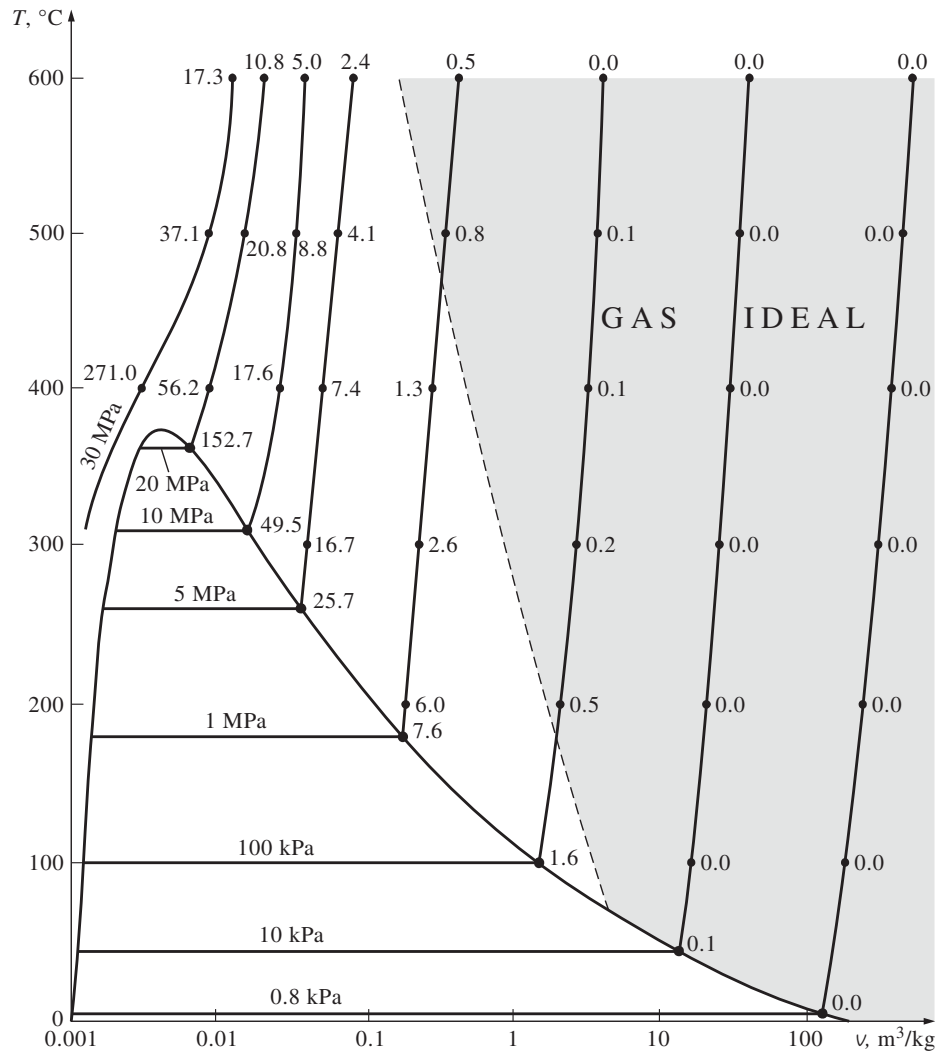


Figura 3-45

Porcentaje de error $([|v_{\text{tabla}} - v_{\text{ideal}}|/v_{\text{tabla}}] \times 100)$ en que se incurre al suponer que el vapor es un gas ideal, y la región donde el vapor se puede tratar como un gas ideal con un porcentaje de error menor a 1 por ciento.

tante del comportamiento de gas ideal en estados cercanos a la región de saturación y el punto crítico. Esta desviación a temperatura y presión especificadas se toma en cuenta con exactitud mediante la introducción de un factor de corrección llamado **factor de compresibilidad Z**, definido como

$$Z = \frac{Pv}{RT} \tag{3-17}$$

o bien,

$$Pv = ZRT \tag{3-18}$$

Se puede expresar también como

$$Z = \frac{v_{\text{actual}}}{v_{\text{ideal}}} \tag{3-19}$$

donde $v_{\text{ideal}} = RT/P$. Es evidente que $Z = 1$ para gases ideales, mientras que para los reales puede ser mayor o menor que la unidad (Fig. 3-46). Cuanto más lejos se encuentra Z de la unidad, mayor es la desviación que el gas presenta respecto al comportamiento de gas ideal.

Se ha dicho que los gases siguen la ecuación de gas ideal a bajas presiones y altas temperaturas, ¿pero qué es exactamente lo que constituye baja presión y alta temperatura? ¿Es -100 °C una temperatura baja? Definitivamente lo es para muchas sustancias, pero no para el aire. El aire (o el nitrógeno) puede tratarse como gas ideal a esta temperatura y a la presión atmosférica con un error inferior a 1 por ciento. Esto se debe a que el nitrógeno está por arriba de su

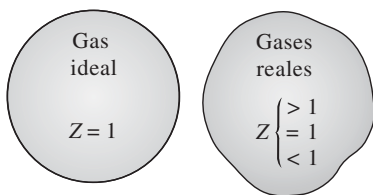


Figura 3-46

El factor de compresibilidad es la unidad para los gases ideales.

temperatura crítica ($-147\text{ }^{\circ}\text{C}$) y lejos de la región de saturación. Sin embargo, a esta temperatura y presión la mayor parte de las sustancias existirían en la fase sólida. Por consiguiente, la presión o temperatura de una sustancia es alta o baja en relación con su temperatura o presión críticas.

Los gases se comportan de manera diferente a determinadas temperatura y presión, pero se comportan de manera muy parecida a temperaturas y presiones normalizadas respecto a sus temperaturas y presiones críticas. La normalización se efectúa como

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}} \quad \text{y} \quad T_R = \frac{T}{T_{cr}} \quad (3-20)$$

En la que P_R es la **presión reducida** y T_R la **temperatura reducida**. El factor Z para todos los gases es aproximadamente el mismo a iguales presión y temperatura reducidas, lo cual recibe el nombre de **principio de estados correspondientes**. En la figura 3-47 los valores de Z determinados de forma experimental se representan para varios gases, contra P_R y T_R . Al parecer los gases obedecen bastante bien el principio de estados correspondientes. Al ajustar los datos se obtiene la **carta de compresibilidad generalizada**, que puede emplearse para todos los gases (Fig. A-15).

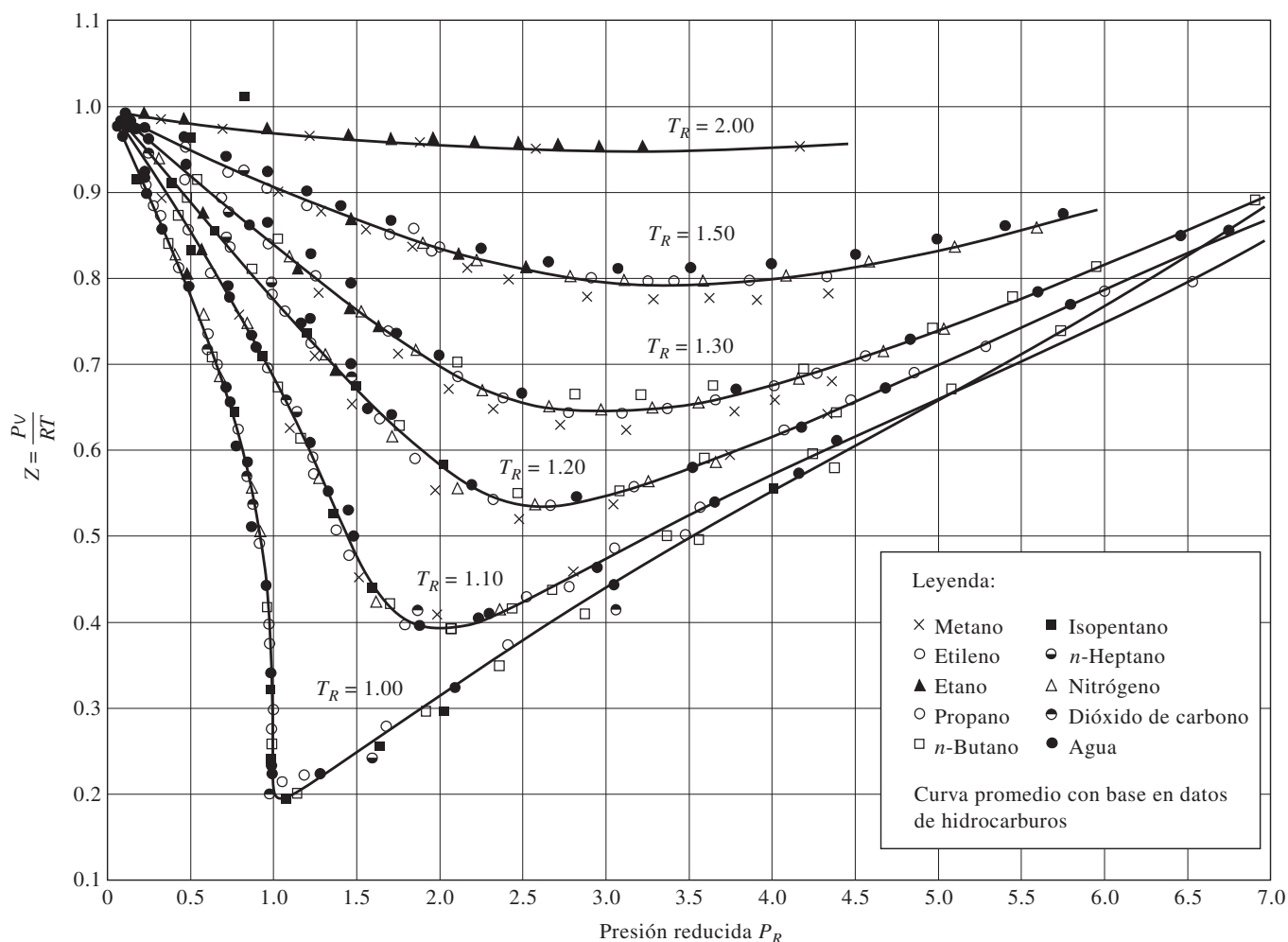


Figura 3-47

Comparación de factores Z para varios gases.

Fuente: Gour-Jen Su, "Modified Law of Corresponding States", Ind. Eng. Chem. (ed. internacional), 38 (1946), p. 803.

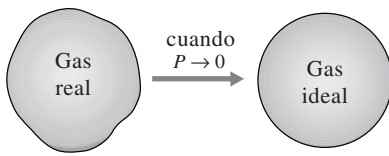


Figura 3-48

A muy bajas presiones, los gases se aproximan al comportamiento ideal (sin importar su temperatura).

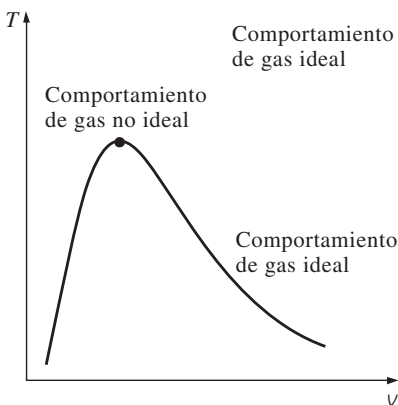


Figura 3-49

Los gases se desvían del comportamiento de gas ideal principalmente cuando están cercanos al punto crítico.

De la carta de compresibilidad generalizada se hacen las siguientes observaciones:

1. A presiones muy bajas ($P_R \ll 1$), los gases se comportan como un gas ideal sin considerar la temperatura (Fig. 3-48).
2. A temperaturas altas ($T_R > 2$), es posible suponer con buena precisión el comportamiento de gas ideal, independientemente de la presión (excepto cuando $P_R \gg 1$).
3. La desviación de un gas respecto al comportamiento de gas ideal es mayor cerca del punto crítico (Fig. 3-49).

EJEMPLO 3-11 Uso de la carta de compresibilidad generalizada

Determine el volumen específico del refrigerante 134a a 1 MPa y 50 °C, con a) la ecuación de estado de gas ideal y b) la carta de compresibilidad generalizada. Compare los valores obtenidos para el valor real de 0.021796 m³/kg y determine el error en cada caso.

Solución El volumen específico del refrigerante 134a se determinará suponiendo comportamientos de gas ideal y no ideal.

Análisis La constante del gas, la presión crítica y la temperatura crítica del refrigerante 134a se determinan de la tabla A-1 como

$$R = 0.0815 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$

$$P_{\text{cr}} = 4.059 \text{ MPa}$$

$$T_{\text{cr}} = 374.2 \text{ K}$$

a) El volumen específico del refrigerante 134a, si se supone un comportamiento de éste como gas ideal es

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{(0.0815 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(323 \text{ K})}{1000 \text{ kPa}} = 0.026325 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Por lo tanto, tratar al vapor del refrigerante 134a como gas ideal daría como resultado un error de $(0.026325 - 0.021796)/0.021796 = 0.208$, o 20.8 por ciento en este caso.

b) Para determinar el factor de corrección Z de la carta de compresibilidad, se requiere calcular primero la presión y la temperatura reducidas:

$$\left. \begin{aligned} P_R &= \frac{P}{P_{\text{cr}}} = \frac{1 \text{ MPa}}{4.059 \text{ MPa}} = 0.246 \\ T_R &= \frac{T}{T_{\text{cr}}} = \frac{323 \text{ K}}{374.2 \text{ K}} = 0.863 \end{aligned} \right\} Z = 0.84$$

Así,

$$v = Zv_{\text{ideal}} = (0.84)(0.026325 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.022113 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Comentario El error en este resultado es menor a 2 por ciento; por lo tanto, en ausencia de datos tabulados, la carta de compresibilidad generalizada se puede usar con confianza.

Cuando se tienen P y v o T y v en lugar de P y T , es posible utilizar la carta de compresibilidad generalizada incluso para determinar la tercera propiedad, pero se requeriría el tedioso procedimiento de prueba y error. Por lo tanto, es necesario definir otra propiedad reducida llamada **volumen específico pseudorreducido** v_R como

$$v_R = \frac{v_{\text{actual}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}} \quad (3-21)$$

Observe que v_R se define de modo diferente que P_R y T_R , y que se relaciona con T_{cr} y P_{cr} en lugar de v_{cr} . Las líneas de v_R constante se agregan también a la carta de compresibilidad, lo cual permite determinar T o P sin tener que recurrir a repetidas iteraciones (Fig. 3-50).

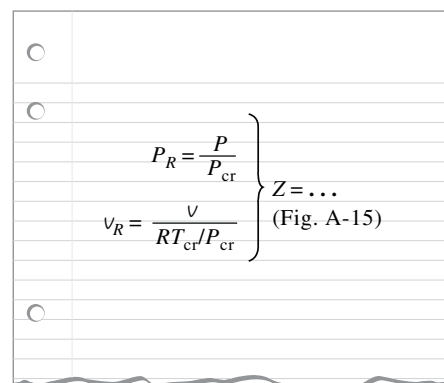


Figura 3-50

El factor de compresibilidad se puede determinar también de valores conocidos de P_R y v_R .

EJEMPLO 3-12 Uso de carta de compresibilidad generalizada para determinar la presión

Determine la presión del vapor de agua a 600 °F y 0.51431 pie³/lbm con a) las tablas de vapor, b) la ecuación del gas ideal y c) la carta de compresibilidad generalizada.

Solución Se determinará la presión del vapor de agua en tres formas distintas.

Análisis En la figura 3-51 se presenta un bosquejo del sistema. La constante del gas, la presión crítica y la temperatura crítica del vapor de agua se determinan de la tabla A-1E como

$$R = 0.5956 \text{ psia} \cdot \text{pie}^3/\text{lbm} \cdot \text{R}$$

$$P_{\text{cr}} = 3\,200 \text{ psia}$$

$$T_{\text{cr}} = 1\,164.8 \text{ R}$$

a) La presión en el estado especificado se determina de la tabla A-6E como

$$\left. \begin{array}{l} v = 0.51431 \text{ pie}^3/\text{lbm} \\ T = 600 \text{ °F} \end{array} \right\} P = 1\,000 \text{ psia}$$

Éste es el valor determinado de forma experimental y, por lo tanto, el más preciso.

b) La presión del vapor de agua suponiendo que es un gas ideal se determina de la relación del gas ideal como

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{(0.5956 \text{ psia} \cdot \text{pie}^3/\text{lbm} \cdot \text{R})(1\,060 \text{ R})}{0.51431 \text{ pie}^3/\text{lbm}} = 1\,228 \text{ psia}$$

Por lo tanto, considerar al vapor de agua como un gas ideal produciría un error de $(1\,228 - 1\,000)/1\,000 = 0.228$ o 22.8 por ciento en este caso.

c) Para determinar el factor de corrección Z de la carta de compresibilidad (Fig. A-15) se necesita calcular primero el volumen específico pseudorreducido y la temperatura reducida:

$$\left. \begin{array}{l} v_R = \frac{v_{\text{actual}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}} = \frac{(0.51431 \text{ pie}^3/\text{lbm})(3\,200 \text{ psia})}{(0.5956 \text{ psia} \cdot \text{pie}^3/\text{lbm} \cdot \text{R})(1\,164.8 \text{ R})} = 2.372 \\ T_R = \frac{T}{T_{\text{cr}}} = \frac{1\,060 \text{ R}}{1\,164.8 \text{ R}} = 0.91 \end{array} \right\} P_R = 0.33$$

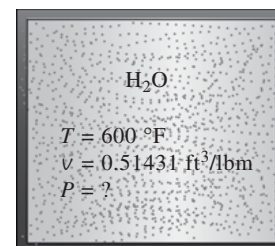


Figura 3-51

Esquema para el ejemplo 3-12.

	<i>P</i> , psia
Exacto	1 000
Gráfica de <i>Z</i>	1 056
Gas ideal	1 228
	(del ejemplo 3-12)

Figura 3-52

Los resultados obtenidos al usar la carta de compresibilidad están normalmente a unas cuantas unidades de porcentaje respecto de los valores reales.



Figura 3-53

A lo largo de la historia han sido propuestas varias ecuaciones de estado.

Así,

$$P = P_R P_{cr} = (0.33)(3\,200 \text{ psia}) = 1\,056 \text{ psia}$$

Comentario Usar la carta de compresibilidad redujo el error de 22.8 a 5.6 por ciento, lo cual es aceptable para la mayor parte de los propósitos de ingeniería (Fig. 3-52). Por supuesto, una carta más grande, ofrecería mejor resolución y reduciría los errores de lectura. Observe que no se tuvo que determinar *Z* en este problema puesto que se pudo leer P_R directamente de la carta.

3-8 ■ Otras ecuaciones de estado

La ecuación de estado de gas ideal es muy simple, pero su ámbito de aplicabilidad es limitado. Es deseable tener ecuaciones de estado que representen con precisión y sin limitaciones el comportamiento *P-v-T* de las sustancias en una región más grande. Naturalmente, esta clase de ecuaciones son más complicadas. Para este propósito han sido propuestas varias ecuaciones (Fig. 3-53), pero sólo se analizarán tres: la ecuación de *Van der Waals* por ser una de las primeras, la de estado de *Beattie-Bridgeman* porque es una de las más conocidas y razonablemente precisa, y la de *Benedict-Webb-Rubin* por ser una de las más recientes y muy precisa.

Ecuación de estado de Van der Waals

La ecuación de estado de Van der Waals se propuso en 1873, tiene dos constantes que se determinan del comportamiento de una sustancia en el punto crítico, y está dada por

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (3-22)$$

Van der Waals intentó mejorar la ecuación de estado de gas ideal al incluir dos de los efectos no considerados en el modelo de gas ideal: las *fuerzas de atracción intermoleculares* y el *volumen que ocupan las moléculas por sí mismas*. El término a/v^2 toma en cuenta las fuerzas intermoleculares y *b* el volumen que ocupan las moléculas de gas. En una habitación a presión y temperatura atmosféricas, el volumen que en realidad ocupan las moléculas es alrededor de la milésima parte del volumen de la habitación. A medida que aumenta la presión, el volumen ocupado por las moléculas se vuelve una parte cada vez más importante del volumen total. Van der Waals propuso corregir esto reemplazando *v* en la relación del gas ideal por *v - b*, donde *b* representa el volumen que ocupan las moléculas de gas por unidad de masa.

La determinación de las dos constantes que aparecen en esta ecuación se basa en la observación de que la isoterma crítica en un diagrama *P-v* tiene un punto de inflexión horizontal en el punto crítico (Fig. 3-54). Así, las derivadas primera y segunda de *P* con respecto a *v* en el punto crítico deben ser cero. Es decir,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_{cr}=\text{const}} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_{cr}=\text{const}} = 0$$

Al llevar a cabo las derivadas y eliminar v_{cr} , se obtienen las constantes a y b

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64P_{cr}} \quad y \quad b = \frac{RT_{cr}}{8P_{cr}} \quad (3-23)$$

Para cualquier sustancia, las constantes a y b se determinan únicamente de los datos del punto crítico (tabla A-1).

La exactitud de la ecuación de estado de Van der Waals suele ser inadecuada, pero se puede mejorar si se usan valores de a y b basados en el comportamiento real del gas en un intervalo más amplio, en lugar de un solo punto. A pesar de sus limitaciones, la ecuación de estado de Van der Waals tiene un gran valor histórico porque representa uno de los primeros intentos de modelar el comportamiento de los gases reales. Esta ecuación se puede expresar también por unidad mol al reemplazar v en la ecuación 3-22 por \bar{v} y la R en las ecuaciones 3-22 y 3-23 por R_u .

Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman

La ecuación de Beattie-Bridgeman, propuesta en 1928, es una ecuación de estado basada en cinco constantes determinadas de forma experimental. Se expresa como

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} \quad (3-24)$$

donde

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad y \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right) \quad (3-25)$$

Las constantes que aparecen en la ecuación anterior se ofrecen en la tabla 3-4 para varias sustancias. Se sabe que la ecuación de Beattie-Bridgeman es razonablemente precisa para densidades de hasta $0.8\rho_{cr}$, donde ρ_{cr} es la densidad de la sustancia en el punto crítico.

Ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin

En 1940, Benedict, Webb y Rubin ampliaron la ecuación de Beattie-Bridgeman y consiguieron aumentar el número de constantes a ocho. Se expresa como

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \quad (3-26)$$

Los valores de las constantes que aparecen en esta ecuación se dan en la tabla 3-4. Esta ecuación puede manejar sustancias a densidades de hasta $2.5\rho_{cr}$. En 1962, Strobridge amplió aún más esta ecuación al aumentar el número de constantes a 16 (Fig. 3-55).

Ecuación de estado virial

La ecuación de estado de una sustancia se puede expresar también en forma de una serie, como

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots \quad (3-27)$$

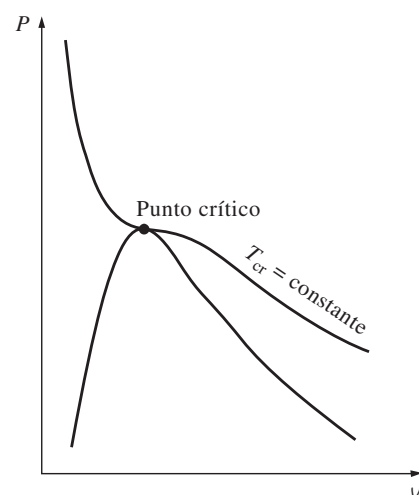


Figura 3-54

La isoterma crítica de una sustancia pura tiene un punto de inflexión en el estado crítico.

Tabla 3-4

Constantes que aparecen en las ecuaciones de estado de Beattie-Bridgeman y Benedict-Webb-Rubin

a) Cuando P está en kPa, \bar{v} está en m^3/kmol , T en K y $R_u = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$, las cinco constantes de la ecuación de Beattie-Bridgeman son:

Gas	A_0	a	B_0	b	c
Aire	131.8441	0.01931	0.04611	-0.001101	4.34×10^4
Argón, Ar	130.7802	0.02328	0.03931	0.0	5.99×10^4
Dióxido de carbono, CO_2	507.2836	0.07132	0.10476	0.07235	6.60×10^5
Helio, He	2.1886	0.05984	0.01400	0.0	40
Hidrógeno, H_2	20.0117	-0.00506	0.02096	-0.04359	504
Nitrógeno, N_2	136.2315	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20×10^4
Oxígeno, O_2	151.0857	0.02562	0.04624	0.004208	4.80×10^4

Fuente: Gordon J. van Wylene y Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, versión sistema inglés/SI, 3a. ed., Nueva York, John Wiley & Sons, 1986, p. 46, tabla 3.3.

b) Cuando P está en kPa, \bar{v} está en m^3/kmol , T está en K y $R_u = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$, las ocho constantes de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin son:

Gas	a	A_0	b	B_0	c	C_0	α	γ
n-butano, C_4H_{10}	190.68	1 021.6	0.039998	0.12436	3.205×10^7	1.006×10^8	1.101×10^{-3}	0.0340
Dióxido de carbono, CO_2	13.86	277.30	0.007210	0.04991	1.511×10^6	1.404×10^7	8.470×10^{-5}	0.00539
Monóxido de carbono, CO	3.71	135.87	0.002632	0.05454	1.054×10^5	8.673×10^5	1.350×10^{-4}	0.0060
Metano, CH_4	5.00	187.91	0.003380	0.04260	2.578×10^5	2.286×10^6	1.244×10^{-4}	0.0060
Nitrógeno, N_2	2.54	106.73	0.002328	0.04074	7.379×10^4	8.164×10^5	1.272×10^{-4}	0.0053

Fuente: Kenneth Wark, *Thermodynamics*, 4a. ed., Nueva York, McGraw-Hill, 1983, p. 815, tabla A-21M. Publicado originalmente en H. W. Cooper y J. C. Goldfrank, *Hydrocarbon Processing* 46, núm. 12, 1967, p. 141.

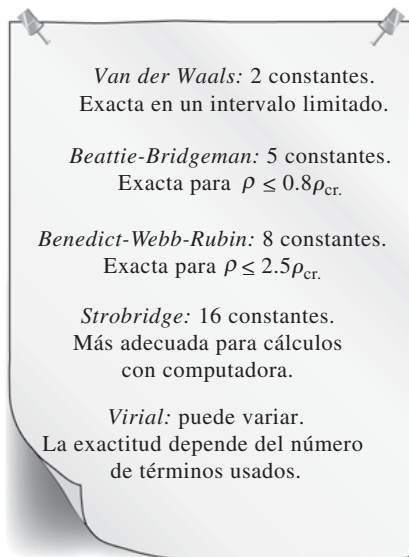


Figura 3-55

En un intervalo más amplio, las ecuaciones de estado complejas representan el comportamiento P - v - T de gases con mayor precisión.

Ésta y otras ecuaciones similares se llaman *ecuaciones de estado viriales*, mientras los coeficientes $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$, etc., que son funciones únicamente de la temperatura, se llaman *coeficientes viriales*. Éstos se determinan de forma experimental o teórica a partir de la mecánica estadística, de donde resulta obvio que a medida que la presión se aproxima a cero, los coeficientes viriales desaparecerán y la ecuación se reducirá a la de estado de gas ideal. El comportamiento P - v - T de una sustancia se puede representar con precisión con la ecuación virial de estado en un ámbito amplio gracias a la inclusión de suficientes términos. Las ecuaciones de estado analizadas aquí son aplicables sólo a la fase gaseosa de las sustancias; por lo tanto, no se deben usar para líquidos o vapores húmedos.

Complejas ecuaciones representan razonablemente bien el comportamiento P - v - T de las sustancias, además de ser muy adecuadas para aplicaciones de computadoras digitales. Sin embargo, para cálculos manuales se sugiere emplear por convención las tablas de propiedades o las ecuaciones de estado más simples. Esto es cierto especialmente para cálculos de volumen específico porque todas las ecuaciones anteriores tienen a v como variable implícita y requieren un método de prueba y error. La precisión de las ecuaciones de estado de Van der Waals, Beattie-Bridgeman y Benedict-Webb-Rubin se ilustra en la figura 3-56, en la que es evidente que la de Benedict-Webb-Rubin es por lo común la más precisa.

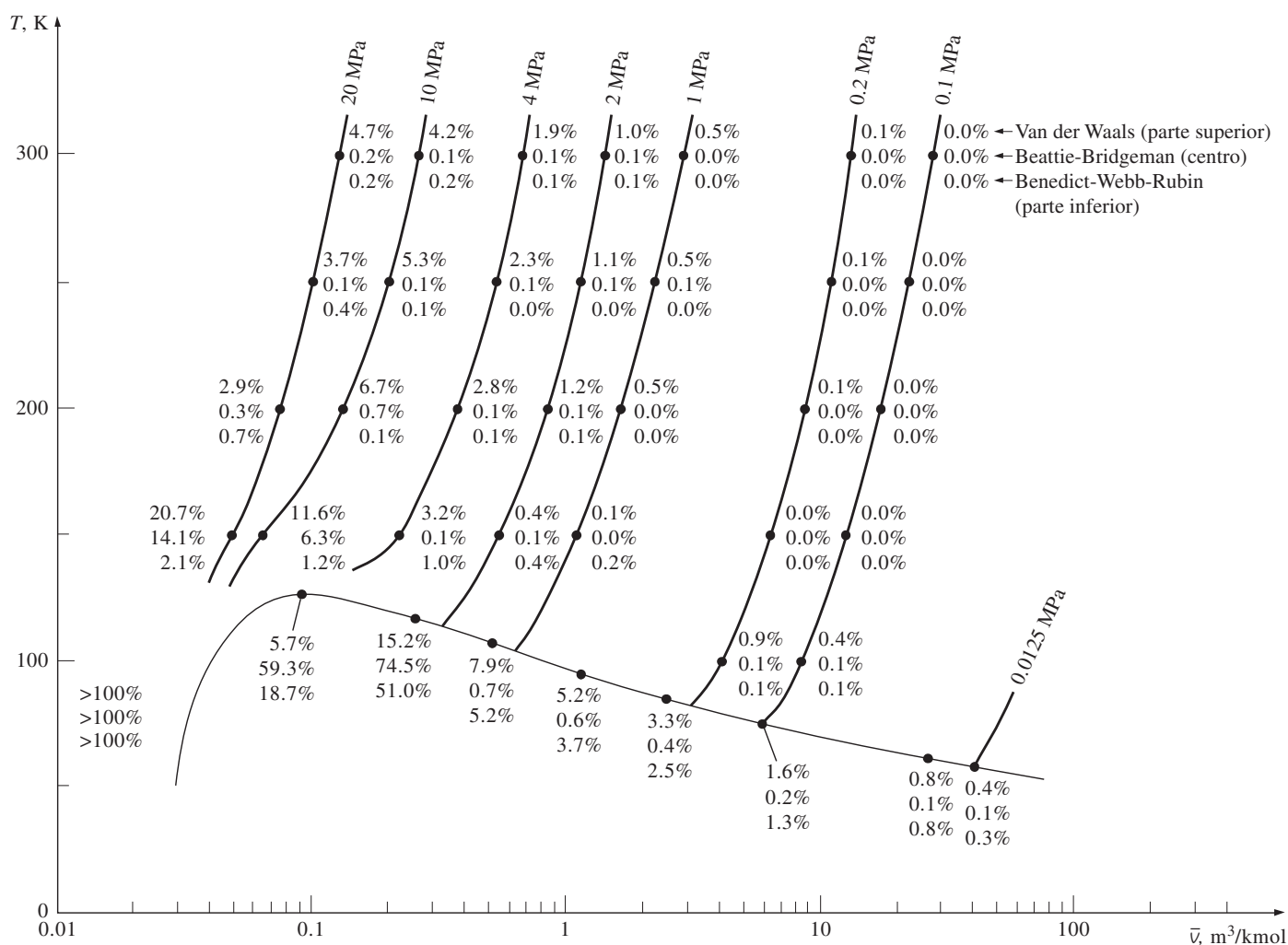


Figura 3-56

Porcentaje de error relacionado con las distintas ecuaciones de estado para el nitrógeno

$$(\% \text{ error} = [(v_{\text{tabla}} - v_{\text{ecuación}})/v_{\text{tabla}}] \times 100).$$

EJEMPLO 3-13 Diferentes métodos para evaluar la presión de gas

Haga la predicción de la presión del gas nitrógeno a $T = 175 \text{ K}$ y $v = 0.00375 \text{ m}^3/\text{kg}$ con base en a) la ecuación de gas ideal, b) la ecuación de estado de Van der Waals, c) la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman y d) la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin. Compare los valores obtenidos con el valor de 10 000 kPa, determinado en forma experimental.

Solución La presión del gas nitrógeno se determinará por medio de cuatro ecuaciones de estado diferentes.

Propiedades La constante del gas de nitrógeno es $0.2968 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$ (tabla A-1).

Análisis a) Con la ecuación de estado de gas ideal, se encuentra que la presión es

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{(0.2968 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(175 \text{ K})}{0.00375 \text{ m}^3/\text{kg}} = \mathbf{13\ 851 \text{ kPa}}$$

la cual tiene un error de 38.5 por ciento.

b) Las constantes de Van der Waals para el nitrógeno se determinan de la ecuación 3-23 como

$$a = 0.175 \text{ m}^6 \cdot \text{kPa}/\text{kg}^2$$

$$b = 0.00138 \text{ m}^3/\text{kg}$$

De la ecuación 3-22,

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \mathbf{9\ 471 \text{ kPa}}$$

que da un error de 5.3 por ciento.

c) Las constantes de la ecuación de Beattie-Bridgeman se determinan de la tabla 3-4 como

$$A = 102.29$$

$$B = 0.05378$$

$$c = 4.2 \times 10^4$$

Asimismo, $\bar{v} = Mv = (28.013 \text{ kg/mol})(0.00375 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.10505 \text{ m}^3/\text{kmol}$. Sustituyendo estos valores en la ecuación 3-24, se obtiene

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} = \mathbf{10\ 110 \text{ kPa}}$$

lo que da un error de 1.1 por ciento.

d) Las constantes de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin se determinan de la tabla 3-4 como

$$a = 2.54 \quad A_0 = 106.73$$

$$b = 0.002328 \quad B_0 = 0.04074$$

$$c = 7.379 \times 10^4 \quad C_0 = 8.164 \times 10^5$$

$$\alpha = 1.272 \times 10^{-4} \quad \gamma = 0.0053$$

Al sustituir estos valores en la ecuación 3-26, se obtiene

$$\begin{aligned} P &= \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} \\ &\quad + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \\ &= \mathbf{10\ 009 \text{ kPa}} \end{aligned}$$

que tiene un error de sólo 0.09 por ciento. Por lo tanto, en este caso la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin da unos resultados más precisos.

TEMA DE INTERÉS ESPECIAL*

Presión de vapor y equilibrio de fases

La presión en un recipiente de gas se debe a que cada una de las moléculas de éste colisionan con la pared del recipiente y ejercen una fuerza sobre él, la cual es proporcional a la velocidad promedio de las moléculas y al número de moléculas por unidad de volumen del recipiente (es decir, la densidad molar). Por lo tanto, la presión que ejerce un gas depende mucho de su densidad y su temperatura. Para una mezcla de gas, la presión medida por un sensor, por ejemplo un transductor, es la suma de las presiones que ejerce cada uno de los gases, nombradas como *presión parcial*. Es posible mostrar (véase el capítulo 13) que la presión parcial de un gas en una mezcla es proporcional al número de moles (o fracción molar) de ese gas.

El aire atmosférico se puede considerar como una mezcla de aire seco (con cero contenido de humedad) y vapor de agua (conocido también como humedad), mientras que la presión atmosférica es la suma de la presión del aire seco P_a y la presión del vapor de agua, llamada **presión de vapor** P_v (Fig. 3-57). Es decir,

$$P_{\text{atm}} = P_a + P_v \quad (3-28)$$

(Note que en algunas aplicaciones, la frase “presión de vapor” se usa para indicar presión de saturación.) La presión de vapor constituye una fracción pequeña (comúnmente inferior a 3 por ciento) de la presión atmosférica, ya que el aire es en su mayor parte nitrógeno y oxígeno y las moléculas de agua constituyen una fracción pequeña (menos de 3 por ciento) de las moléculas totales en el aire. Sin embargo, la cantidad de vapor de agua contenida en el aire tiene un impacto importante en el confort térmico y en muchos procesos, como el secado.

El aire puede contener sólo cierta cantidad de humedad, y la relación entre la cantidad real de humedad en el aire a una determinada temperatura y la máxima cantidad que el aire puede contener a esa temperatura se llama **humedad relativa** ϕ . La humedad relativa varía de 0 para el aire seco a 100 por ciento para el **aire saturado** (que no puede contener más humedad). La presión de vapor del aire saturado a una determinada temperatura es igual a la presión de saturación del agua a esa temperatura. Por ejemplo, la presión de vapor del aire saturado a 25 °C es 3.17 kPa.

La cantidad de humedad en el aire se especifica por completo mediante la temperatura y la humedad relativa, y la presión de vapor se relaciona con la humedad relativa ϕ mediante

$$P_v = \phi P_{\text{sat a } T} \quad (3-29)$$

donde $P_{\text{sat a } T}$ es la presión de saturación del agua a la temperatura especificada. Por ejemplo, la presión de vapor del aire a 25 °C y 60 por ciento de humedad relativa es

$$P_v = \phi P_{\text{sat a } 25^\circ\text{C}} = 0.6 \times (3.17 \text{ kPa}) = 1.90 \text{ kPa}$$

El intervalo deseable de humedad relativa para el confort térmico se halla entre 40 y 60 por ciento.

Observe que la cantidad de humedad que el aire es capaz de retener es proporcional a la presión de saturación, la cual aumenta con la temperatura; por lo tanto, el aire retiene más humedad a altas temperaturas. El descenso de temperatura del aire húmedo reduce su capacidad de retener humedad y es posible que algo de ésta se condense en forma de gotitas de agua suspendidas (niebla) o como una película líquida que se forma en las superficies frías (rocío). Así,

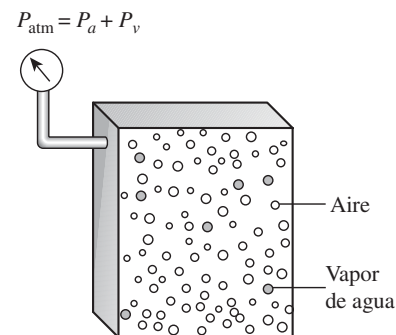


Figura 3-57

La presión atmosférica es la suma de la presión del aire seco P_a y la presión de vapor P_v .

* Se puede omitir esta sección sin que se pierda continuidad.

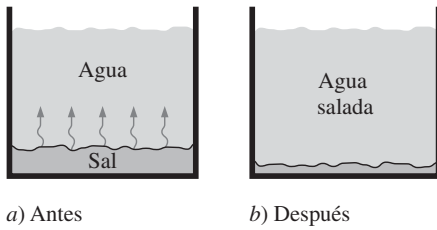


Figura 3-58

Siempre que haya diferencia en la concentración de una cantidad física en un medio, la naturaleza tiende a igualar las cosas al forzar un flujo de la región de alta concentración hacia la de baja.

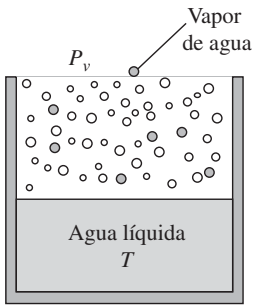


Figura 3-59

Cuando está expuesta a la atmósfera, el agua se halla en equilibrio de fases con el vapor contenido en el aire si la presión de vapor es igual a la presión de saturación del agua.

no sorprende que la niebla y el rocío incidan en sitios húmedos, especialmente en las primeras horas de la mañana, cuando las temperaturas son más bajas. Tanto la niebla como el rocío desaparecen (se evaporan) a medida que la temperatura del aire aumenta rápidamente después de la salida del Sol. Por ello ciertos aparatos eléctricos vienen con la advertencia de que no deben ser introducidos en interiores húmedos cuando aquéllos aún están fríos, con la finalidad de evitar condensación sobre sus sensibles partes electrónicas.

Algo común es observar que siempre que un producto se halla en desequilibrio dentro de un medio, la naturaleza tiende a redistribuirlo hasta que se establece el “balance” o la “igualdad”. Esta tendencia a menudo se conoce como *fuerza impulsora*, la cual es el mecanismo por el que muchos fenómenos de transporte suceden de manera natural, como la transferencia de calor, el flujo de fluidos, la corriente eléctrica y la transferencia de masa. Si se define la cantidad de un producto por unidad de volumen como la *concentración* de ese producto, se dice que su flujo va siempre en la dirección de la concentración decreciente, es decir, de una región de alta concentración a otra de baja (Fig. 3-58). El producto simplemente se dispersa lentamente durante la redistribución y en consecuencia el flujo es un *proceso de difusión*.

La experiencia nos ha enseñado que cuando se cuelga una camiseta húmeda en un área abierta se secará en algún momento; que una pequeña cantidad de agua dentro de un vaso se evapora, y que la loción para después de afeitarse de una botella abierta desaparece rápidamente. Éstos y muchos otros ejemplos similares hacen pensar que existe una fuerza impulsora entre las dos fases de una sustancia que obliga a la masa a pasar de una de éstas a otra. La magnitud de esta fuerza depende de la concentración relativa de las dos fases: una camiseta mojada se secará mucho más rápido si se halla expuesta al aire seco en lugar del húmedo. De hecho, no se secará si la humedad relativa del ambiente es de 100 por ciento y por lo tanto el aire está saturado. En este caso no habrá transformación de la fase líquida a la de vapor, y ambas fases estarán en **equilibrio de fases**. Para el agua líquida que se encuentra expuesta a la atmósfera, el criterio de equilibrio de fases se expresa como sigue: *la presión de vapor en el aire debe ser igual a la presión de saturación del agua a la temperatura del agua*. Es decir (Fig. 3-59),

$$\text{Criterio de equilibrio de fases para el agua expuesta al aire: } P_v = P_{\text{sat a } T} \quad (3-30)$$

Entonces, si la presión de vapor en el aire es menor que la de saturación del agua a la temperatura de esta sustancia, algo de líquido se evaporará. Mientras mayor sea la diferencia entre las presiones de vapor y de saturación, mayor será la tasa de evaporación, la cual tendrá un efecto de enfriamiento sobre el agua y, por lo tanto, reducirá su temperatura. A su vez, esto reducirá la presión de saturación del agua y por consiguiente la tasa de evaporación, hasta alcanzar algún tipo de operación cuasiestacionario. Esto explica por qué el agua está a una temperatura considerablemente menor que el aire circundante, especialmente en climas secos. Esto también hace pensar que es posible incrementar la tasa de evaporación del agua al aumentar la temperatura y, en consecuencia, la presión de saturación.

Note que el aire en la superficie del agua siempre estará saturado debido al contacto directo con el agua y, por lo tanto, será saturada la presión de vapor. Así, la presión de vapor en la superficie de un lago será sencillamente la de saturación del agua a la temperatura que este líquido se encuentre en la superficie. Si el aire no está saturado, entonces la presión de vapor disminuirá hasta tener el valor existente en el aire a alguna distancia sobre la superficie del agua, y la diferencia entre estas dos presiones será la fuerza impulsora para la evaporación del agua.

La tendencia natural del agua a evaporarse para lograr un equilibrio de fase con el vapor de agua contenido en el aire del ambiente constituye la base para la operación de los **enfriadores evaporativos** (conocidos también como *refrigeradores por vía húmeda*). En éstos, el aire exterior caliente y seco es forzado a fluir a través de una tela húmeda antes de entrar en un edificio, por lo que algo de agua se evapora al absorber calor del aire mientras se enfría. Los enfriadores evaporativos se utilizan comúnmente en climas secos y proporcionan enfriamiento efectivo. Son económicos y su operación es mucho más barata que el de los sistemas de aire acondicionado, además de poseer ventiladores que consumen mucho menos energía que el compresor empleado en el aire acondicionado.

A menudo la ebullición y la evaporación se usan indistintamente para indicar un *cambio de fase de líquido a vapor*. Aunque se refieren al mismo proceso físico, difieren en algunos aspectos: la **evaporación** se realiza en la *interfase líquido-vapor* cuando la presión de vapor es menor que la presión de saturación del líquido a una temperatura dada. Por ejemplo, el agua de un lago a 20 °C se evapora hacia el aire a 20 °C y 60 por ciento de humedad relativa, ya que la presión de saturación del agua a 20 °C es 2.34 kPa, y la de vapor del aire a la misma temperatura y 60 por ciento de humedad relativa es 1.4 kPa. Otros ejemplos de evaporación son el secado de la ropa, frutas y vegetales; la evaporación de sudor para enfriar el cuerpo humano, y el rechazo de calor de desecho en torres de enfriamiento húmedos. Es importante señalar que la evaporación no incluye formación o movimiento de burbujas (Fig. 3-60).

Por otro lado, la **ebullición** se realiza en la *interfase sólido-líquido* cuando un líquido se pone en contacto con una superficie que se mantiene a una temperatura T_s superior a la de saturación T_{sat} del líquido. Por ejemplo, a 1 atm el agua líquida hierve si está en contacto con una superficie sólida cuya temperatura es de 110 °C, ya que la temperatura de saturación del agua a 1 atm es de 100 °C. El proceso de ebullición se caracteriza por el rápido movimiento de las *burbujas de vapor* que se forman en la interfase sólido-líquido y se separan de la superficie cuando alcanzan un cierto tamaño e intentan ascender a la superficie libre del líquido. Al cocinar, no se dice que el agua está hirviendo a menos que se vean subir burbujas a la superficie.



© John A Rizzo/Getty Images RF



© David Chasey/Getty Images RF

Figura 3-60

Un proceso de cambio de fase de líquido a vapor se llama *evaporación* si ocurre en una interfase líquido-vapor, y *ebullición* si ocurre en una interfase sólido-líquido.

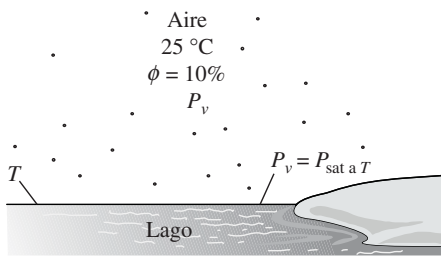


Figura 3-61

Esquema para el ejemplo 3-14.

EJEMPLO 3-14 Caída de la temperatura de un lago debido a la evaporación

En un día de verano, la temperatura del aire que se halla sobre un lago es de 25 °C. Determine la temperatura del agua del lago cuando se establecen las condiciones de equilibrio de fase entre el agua en el lago y el vapor en el aire para humedades relativas del aire de 10, 80 y 100 por ciento (Fig. 3-61).

Solución Sobre un lago, el aire sopla a una temperatura especificada. Se determinarán las temperaturas de equilibrio del agua para tres casos distintos.

Análisis La presión de saturación del agua a 25 °C (tabla 3-1), es 3.17 kPa. Entonces, las presiones de vapor a las humedades relativas de 10, 80 y 100 por ciento se determinan de la ecuación 3-29, como

$$\begin{aligned} \text{Humedad relativa} = 10\%: \quad P_{v1} &= \phi_1 P_{\text{sat a } 25^\circ\text{C}} = 0.1 \times (3.17 \text{ kPa}) \\ &= 0.317 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Humedad relativa} = 80\%: \quad P_{v2} &= \phi_2 P_{\text{sat a } 25^\circ\text{C}} = 0.8 \times (3.17 \text{ kPa}) \\ &= 2.536 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Humedad relativa} = 100\%: \quad P_{v3} &= \phi_3 P_{\text{sat a } 25^\circ\text{C}} = 1.0 \times (3.17 \text{ kPa}) \\ &= 3.17 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Las temperaturas de saturación correspondientes a estas presiones se determinan por interpolación a partir de la tabla 3-1 (o tabla A-5), como

$$T_1 = -8.0^\circ\text{C} \quad T_2 = 21.2^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad T_3 = 25^\circ\text{C}$$

Por lo tanto, en el primer caso el agua se congelará aunque el aire circundante esté caliente. En el último caso la temperatura del agua será la misma que la temperatura del aire circundante.

Comentario Es probable que surja el escepticismo acerca del congelamiento del lago cuando el aire está a 25 °C, actitud que es correcta. La temperatura del agua desciende hasta -8 °C en el caso extremo de que no haya transferencia de calor hacia la superficie del agua. En la práctica, la temperatura del agua cae por debajo de la temperatura del aire, pero no desciende hasta -8 °C porque: 1) es muy improbable que el aire sobre el lago esté tan seco (con humedad relativa de sólo 10 por ciento) y 2) a medida que disminuye la temperatura del agua cerca de la superficie, la transferencia de calor del aire y de las partes inferiores del cuerpo de agua tenderán a compensar esta pérdida de calor y a evitar que la temperatura del agua descienda demasiado. La temperatura del agua en la superficie se estabiliza cuando la ganancia de calor desde el aire circundante y el cuerpo de agua se iguala con la pérdida de calor mediante evaporación, es decir, cuando se establece un *balance dinámico* entre transferencia de calor y masa, en lugar del equilibrio de fases. Si este experimento se realiza con una capa de agua poco profunda en una vasija bien aislada, el agua se congela si el aire está muy seco y relativamente frío.

RESUMEN

Una sustancia que tiene una composición química fija en cualquier parte se llama *sustancia pura*, la cual existe en diferentes fases dependiendo de su nivel de energía. En la fase líquida, una sustancia que no está a punto de evaporarse se llama *líquido comprimido* o *líquido subenfriado*. En la fase gaseosa, una sustancia que no está a punto de condensarse se llama *vapor sobrecalentado*. Durante un proceso de cambio de fase, la temperatura y la presión de una sustancia pura son propiedades dependientes. A una determinada presión, una sustancia cambia de fase a una temperatura fija, llamada *temperatura de saturación*. Del mismo modo, a una temperatura especificada, la presión a la cual una sustancia cambia de fase se llama *presión de saturación*. Durante un proceso de ebullición, tanto la fase líquida como la fase de vapor coexisten en equilibrio, y bajo esta condición el líquido y el vapor se llaman *líquido saturado* y *vapor saturado*.

En una mezcla saturada líquido-vapor (vapor húmedo), la fracción de masa del vapor se llama *calidad* o *título* y se expresa como

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

La calidad tiene valores entre 0 (líquido saturado) y 1 (vapor saturado), pero no tiene significado en las regiones de líquido comprimido o vapor sobrecalentado. En la región de vapor húmedo, el valor promedio de cualquier propiedad intensiva y se determina a partir de

$$y = y_f + xy_{fg}$$

donde f representa al líquido saturado y g de vaporización.

En ausencia de datos de líquido comprimido, es posible establecer una aproximación al tratar al líquido comprimido como un líquido saturado a una *temperatura* dada,

$$y \cong y_f \text{ a } T$$

donde y significa v , u o h .

El estado más allá del cual no hay proceso de vaporización aparente se llama *punto crítico*. A presiones supercríticas, una sustancia se expande de modo gradual y uniforme de la fase líquida a la de vapor. Las tres fases de una sustancia coexisten en equilibrio en estados que se hallan a lo largo de la *línea triple*, caracterizada por temperatura y presión de la línea triple. El líquido comprimido tiene valores menores de v , u y h respecto al líquido saturado a la misma T o P . Del mismo modo, el vapor sobrecalentado tiene valores más altos de v , u y h respecto al vapor saturado a la misma T o P .

Cualquier relación entre la presión, temperatura y volumen específico de una sustancia se llama *ecuación de estado*, y la más simple y mejor conocida es la *ecuación de estado de gas ideal*, dada como

$$Pv = RT$$

donde R es la constante del gas. Se debe tener cuidado al usar esta relación puesto que un gas ideal es una sustancia ficticia.

Los gases reales exhiben comportamiento de gas ideal a presiones relativamente bajas y temperaturas altas.

La desviación del comportamiento de gas ideal se tiene en cuenta de modo apropiado al usar el *factor de compresibilidad* Z , definido como

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{o} \quad Z = \frac{v_{\text{actual}}}{v_{\text{ideal}}}$$

El factor Z es aproximadamente el mismo para todos los gases a las mismas *temperatura* y *presión reducidas*, que se definen como

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

donde P_{cr} y T_{cr} corresponden a presión y temperatura críticas, respectivamente. Esto se conoce como el *principio de los estados correspondientes*. Cuando se desconoce P o T , es posible determinarlas de la carta de compresibilidad con la ayuda del *volumen específico pseudoreducido*, definido como

$$v_R = \frac{v_{\text{actual}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}}$$

El comportamiento P - v - T de las sustancias se representa con más precisión mediante ecuaciones de estado complejas. Tres de las mejor conocidas son

$$\text{Van der Waals:} \quad \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

donde

$$a = \frac{27R^2 T_{\text{cr}}^2}{64P_{\text{cr}}} \quad \text{y} \quad b = \frac{RT_{\text{cr}}}{8P_{\text{cr}}}$$

$$\text{Beattie-Bridgeman:} \quad P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

donde

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad \text{y} \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$$

Benedict-Webb-Rubin:

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

donde R_u es la constante universal de los gases y \bar{v} es el volumen molar específico.

REFERENCIAS Y LECTURAS RECOMENDADAS

1. ASHRAE, *Handbook of Fundamentals*, versión SI, Atlanta, GA, American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Inc., 1993.
2. ASHRAE, *Handbook of Refrigeration*, versión SI, Atlanta, GA, American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Inc., 1994.
3. A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 3a. ed., Nueva York, Wiley, 2006.
4. M. Kostic, *Analysis of Enthalpy Approximation for Compressed Liquid Water*, ASME J. Heat Transfer, vol. 128, pp. 421-426, 2006.

PROBLEMAS*

Sustancias puras, procesos de cambio de fase, diagramas de propiedades

- 3-1C** ¿El agua helada es una sustancia pura? ¿Por qué?
- 3-2C** ¿Cuál es la diferencia entre vapor saturado y vapor sobrecalentado?
- 3-3C** ¿Hay diferencia entre las propiedades intensivas del vapor saturado a determinada temperatura, y del vapor que forma parte de un vapor húmedo a la misma temperatura?
- 3-4C** ¿Por qué la temperatura y la presión son propiedades interdependientes en la región de vapor húmedo?
- 3-5C** ¿Es verdad que el agua hierve a una temperatura superior a presiones más altas? Explique.
- 3-6C** ¿Cuál es la diferencia entre punto crítico y punto triple?
- 3-7C** ¿Es posible tener vapor de agua a $-10\text{ }^\circ\text{C}$?
- 3-8C** Una señora cocina carne para su familia, en una cacerola *a*) destapada, *b*) tapada con una tapa ligera y *c*) tapada con una tapa pesada. ¿En cuál caso será más corto el tiempo de cocinado? ¿Por qué?

Tablas de propiedades

- 3-9C** ¿En qué tipo de olla hervirá un volumen determinado de agua a una temperatura más alta: en una alta y estrecha o en una corta y ancha? Explique.
- 3-10C** Se sabe bien que el aire caliente en un ambiente frío sube. Ahora imagine una mezcla caliente de aire y gasolina, en la parte superior de un recipiente con gasolina. ¿Cree usted que esta mezcla sube en un ambiente más frío?

* Los problemas marcados con "C" son preguntas de concepto, y se exhorta a los estudiantes 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 de comprensión y se recomienda emplear un software como EES para resolverlos.

3-11C ¿Debe ser igual la cantidad de calor absorbido cuando hierve 1 kg de agua saturada a $100\text{ }^\circ\text{C}$, a la cantidad de calor desprendido cuando se condensa 1 kg de vapor húmedo a $100\text{ }^\circ\text{C}$?

3-12C ¿Tiene algún efecto el punto de referencia seleccionado para una sustancia, sobre un análisis termodinámico? ¿Por qué?

3-13C ¿Cuál es el significado físico de h_{fg} ? ¿Es posible obtenerlo a partir de h_f y h_g ? ¿Cómo?

3-14C ¿Cambia h_{fg} con la presión? ¿Cómo cambia?

3-15C ¿Es cierto que se necesita más energía para evaporar 1 kg de agua líquida saturada a $100\text{ }^\circ\text{C}$ que a $120\text{ }^\circ\text{C}$?

3-16C ¿Qué es la calidad? ¿Tiene algún significado en la región de vapor sobrecalentado?


3-17C ¿Qué proceso requiere más energía: evaporar por completo 1 kg de agua líquida saturada a 1 atm de presión o evaporar por completo 1 kg de agua líquida saturada a 8 atm de presión?

3-18C En ausencia de tablas de líquido comprimido, ¿cómo se determina el volumen específico de un líquido comprimido a determinadas condiciones de P y T ?


3-19C William Cullen fabricó hielo en Escocia, en 1775, evacuando el aire en un recipiente con agua. Explique cómo funciona ese proceso, y cómo se podría hacer más eficiente.

3-20 Complete esta tabla para H_2O :

T , $^\circ\text{C}$	P , kPa	u , kJ/kg	Descripción de fase
	400	1 450	
220			Vapor saturado
190	2 500		
	4 000	3 040	

3-21  Complete esta tabla para el H₂O:

$T, ^\circ\text{C}$	P, kPa	$v, \text{m}^3/\text{kg}$	Descripción de fase
50		7.72	
	400		Vapor saturado
250	500		
110	350		


3-22  Regrese al problema 3-21. Use el programa EES (u otro) para determinar las propiedades del agua que faltan. Repita la solución para los refrigerantes 134a, 22, y para amoniaco.

3-23 Complete esta tabla para H₂O:

$T, ^\circ\text{C}$	P, kPa	$v, \text{m}^3/\text{kg}$	Descripción de fase
140		0.05	
	550		Líquido saturado
125	750		
500		0.140	

3-24E Complete esta tabla para H₂O:

$T, ^\circ\text{F}$	P, psia	$u, \text{Btu/lbm}$	Descripción de fase
300		782	
	40		Líquido saturado
500	120		
400	400		

3-25E  Regrese al problema 3-24E. Use el programa EES (u otro) para determinar las propiedades del agua que faltan. Repita la solución para los refrigerantes 134a, 22, y para el amoniaco.

3-26 Complete esta tabla para el refrigerante 134a:

$T, ^\circ\text{C}$	P, kPa	$v, \text{m}^3/\text{kg}$	Descripción de fase
24	320		
10		0.0065	
	850		Vapor saturado
90	600		

3-27E Complete esta tabla para el refrigerante 134a:

$T, ^\circ\text{F}$	P, psia	$h, \text{Btu/lbm}$	x	Descripción de fase
	80	78		
15			0.6	
10	70			
	180	129.46		
110			1.0	

3-28 Un tanque rígido de 1.8 m³ contiene vapor a 220 °C. Una tercera parte del volumen se encuentra en su fase líquida y el resto en forma de vapor. Determine *a*) la presión del gas, *b*) la calidad de la mezcla saturada y *c*) la densidad de la mezcla.

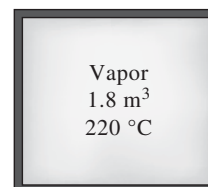


Figura P3-28

3-29 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene 0.85 kg de refrigerante 134a, a -10 °C. El émbolo tiene movimiento libre, y su masa es 12 kg, con diámetro de 25 cm. La presión atmosférica local es 88 kPa. Se transfiere calor al refrigerante 134a hasta que su temperatura es 15 °C. Determine *a*) la presión final, *b*) el cambio de volumen del cilindro y *c*) el cambio de entalpía en el refrigerante 134a.

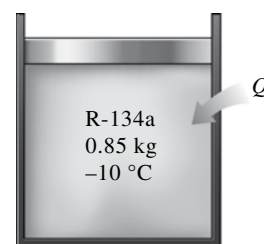


Figura P3-29

3-30E Refrigerante 134a, cuyo volumen específico es 0.6243 pies³/lbm, fluye por un tubo a 80 psia. ¿Cuál es la temperatura en el tubo?

3-31 Un contenedor rígido de 1.348 m³ se llena con 10 kg de refrigerante 134a a una temperatura inicial de -40 °C. Luego se calienta el contenedor hasta que la presión es de 200 kPa. Determine la temperatura final y la presión inicial. *Respuesta:* 66.3 °C, 51.25 kPa.

3-32 Un contenedor de 9 m³ se llena con 300 kg de refrigerante 134a a 10 °C. ¿Cuál es la entalpía específica del refrigerante 134a en el contenedor?

3-33 Fluye refrigerante 134a a 200 kPa y 25 °C por una línea de refrigeración. Determine su volumen específico.

3-34 La presión atmosférica promedio en Denver (elevación = 1610 m) es de 83.4 kPa. Determine la temperatura a la que hierve el agua en un sartén descubierto en Denver. *Respuesta:* 94.6 °C

3-35E La temperatura en una olla de presión encendida al nivel del mar es de 250 °F. Determine la presión absoluta dentro de la olla en psia y en atm. ¿Modificaría su respuesta si el lugar estuviera a una elevación superior?



Figura P3-35E

3-36E Un dispositivo de cilindro-émbolo cargado por resorte se llena inicialmente con 0.13 lbm de una mezcla de líquido y vapor de refrigerante 134a cuya temperatura es -30 °F , y cuya calidad es 80 por ciento. En la relación $F = kx$, la constante del resorte es 37 lbf/pulg, y el diámetro del pistón es 12 pulg. El refrigerante 134a experimenta un proceso que aumenta su volumen en 50 por ciento. Calcule la temperatura final y la entalpía final del refrigerante 134a.

Respuestas: 105 °F, 125 Btu/lbm.

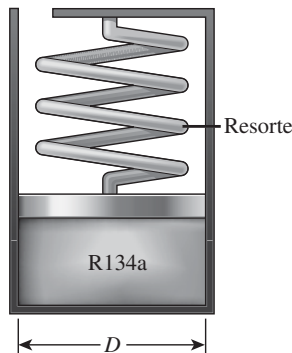


Figura P3-36E

3-37E Una libra-masa de agua llena un dispositivo cilindro-émbolo de peso conocido de 2.4264 pies³, a una temperatura de 600 °F. El dispositivo cilindro-émbolo se enfría ahora hasta que su temperatura es 200 °F. Determine la presión final del agua, en psia, y el volumen en pies³.

Respuestas: 250 psia, 0.01663 pies³.

3-38 Tres kilogramos de agua en un recipiente ejercen una presión de 100 kPa, y tienen 150 °C de temperatura. ¿Cuál es el volumen de este recipiente?

3-39 Se va a hervir agua a nivel del mar en un sartén de acero inoxidable de 30 cm de diámetro colocado encima de una parrilla eléctrica de 3 kW. Si 60 por ciento del calor generado por la parrilla se transfiere al agua durante la ebullición, determine la tasa de evaporación del agua.

3-40 Repita el problema 3-39 para un lugar con una elevación de 1 500 m, donde la presión atmosférica es de 84.5 kPa y por lo tanto el agua tiene una temperatura de 95 °C.

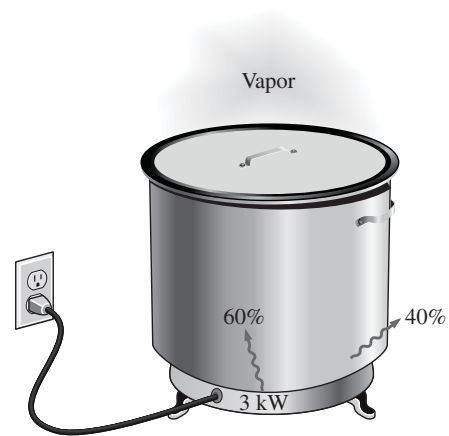


Figura P3-39

3-41 10 kg de refrigerante 134a, a 300 kPa, llenan un recipiente rígido cuyo volumen es de 14 L. Determine la temperatura y la entalpía total en el recipiente. Ahora se calienta el recipiente, hasta que la presión es de 600 kPa. Determine la temperatura y la entalpía total del refrigerante, cuando el calentamiento se termina.

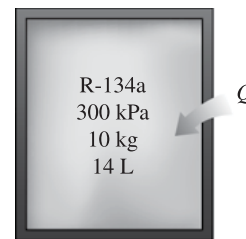


Figura P3-41

3-42 100 kg de refrigerante 134a a 200 kPa están en un dispositivo de cilindro-émbolo, cuyo volumen es 12.322 m³. A continuación se mueve el émbolo, hasta que el volumen del recipiente es la mitad de su valor original. Esa compresión se hace de tal modo que la presión del refrigerante no cambia. Determine la temperatura final, y el cambio de energía interna total del refrigerante 134a.

3-43 Agua, inicialmente a 200 kPa y 300 °C, está contenida en un dispositivo cilindro-émbolo provisto de topes. Se deja

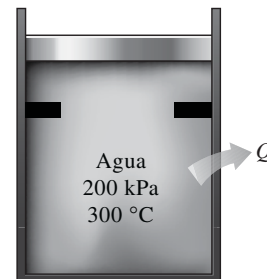


Figura P3-43

enfriar el agua a presión constante hasta que adquiere la calidad de vapor saturado, y el cilindro está en reposo en los topes. Luego, el agua sigue enfriándose hasta que la presión es de 100 kPa. En el diagrama $T-v$, con respecto a las líneas de saturación, las curvas de proceso pasan tanto por los estados inicial e intermedio como por el estado final del agua. Etiquete los valores de T , P y v para los estados finales en las curvas del proceso. Encuentre el cambio total en energía interna entre los estados inicial y final por unidad de masa de agua.

3-44 El vapor de agua saturado que sale de la turbina de una planta termoeléctrica está a $40\text{ }^\circ\text{C}$, y se condensa en el exterior de un tubo de 3 cm de diámetro exterior y 35 m de longitud, a la tasa de 130 kg/h. Calcule la tasa de transferencia de calor, del vapor de agua al agua de enfriamiento que fluye en el tubo, a través de la pared del tubo.

3-45 Se observa que hierve agua en una olla de 5 cm de profundidad, a $98\text{ }^\circ\text{C}$. ¿A qué temperatura hervirá el agua en una olla de 40 cm de profundidad? Suponga que las dos ollas están llenas de agua hasta sus bordes.

3-46 Un sartén cuyo diámetro es de 20 cm se llena con agua y se cubre con una tapa de 4 kg. Si la presión atmosférica local es de 101 kPa, determine la temperatura a la que el agua comienza a hervir cuando se calienta. *Respuesta:* $100.2\text{ }^\circ\text{C}$

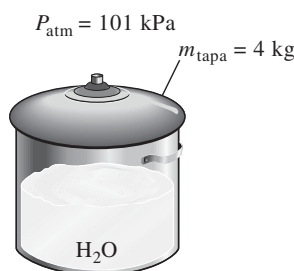


Figura P3-46

3-47 Reconsidere el problema 3-46. Mediante el software EES (u otro) investigue el efecto de la masa de la tapa sobre la temperatura de ebullición del agua en el sartén. La masa varía de 1 kg a 10 kg. Relacione la temperatura de ebullición y la masa de la tapa, y analice los resultados.

3-48 Se calienta agua en un dispositivo de cilindro-émbolo vertical. La masa del émbolo es 40 kg, y su área transversal es 150 cm^2 . La presión atmosférica local es 100 kPa. Determine la temperatura a la que comienza a hervir el agua.

3-49 Se lleva agua a ebullición en un sartén cubierto con una tapa mal ajustada en una ubicación determinada. Se aplica calor al sartén a través de una estufa de resistencias de 2 kW. Se observa que la cantidad de agua en el sartén disminuye a una razón de 1.19 kg después de 30 minutos. Si se estima que 75 por ciento de la electricidad consumida por el calentador se transfiere al agua como calor, determine la presión atmosférica local en esa ubicación. *Respuesta:* 85.4 kPa

3-50 Un recipiente rígido de 1.8 m^3 de volumen contiene 15 kg de un vapor húmedo de agua a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Entonces, se ca-

lienta lentamente el agua. Determine la temperatura a la cual el líquido, que forma parte del vapor húmedo, en el recipiente se evapora por completo. También describa el proceso en un diagrama de $T-v$ con respecto a las líneas de saturación.

Respuesta: $202.9\text{ }^\circ\text{C}$

3-51 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene 0.005 m^3 de agua líquida y 0.9 m^3 de vapor de agua, en equilibrio a 600 kPa. Se transmite calor a presión constante, hasta que la temperatura llega a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

- ¿Cuál es la temperatura inicial del agua?
- Calcule la masa total de agua.
- Calcule el volumen final.
- Indique el proceso en un diagrama $P-v$ con respecto a las líneas de saturación.

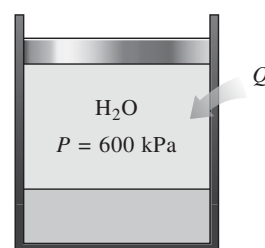


Figura P3-51

3-52 Regrese al problema 3-51. Use el programa EES (u otro) para investigar el efecto de la presión sobre la masa total de agua en el recipiente. Deje variar la presión de 0.1 MPa hasta 1 MPa. Represente en un diagrama la masa total de agua en función de la presión, y describa los resultados. Muestre también el proceso del problema 3-51 en un diagrama $P-v$ usando la función de dibujar propiedades, en el EES.

3-53E Un tanque rígido de 5 pies^3 contiene 5 lbm de agua a 20 psia. Determine *a)* la temperatura, *b)* la entalpía total y *c)* la masa del agua en cada fase.

3-54E Un tanque rígido de 5 pies^3 contiene una mezcla saturada de refrigerante 34a a 50 psia. Si el líquido saturado ocupa 20 por ciento del volumen, determine la calidad y la masa total del refrigerante en el tanque.

3-55E Se deja enfriar vapor de agua sobrecalentado a 180 psia y $500\text{ }^\circ\text{F}$, a volumen constante, hasta que la temperatura baja a $250\text{ }^\circ\text{F}$. En el estado final, calcule *a)* la presión, *b)* la calidad y *c)* la entalpía. También muestre el proceso en un diagrama $T-v$ con respecto a las líneas de saturación.

Respuestas: *a)* 29.84 psia, *b)* 0.219, *c)* 426.0 Btu/lbm

3-56E Regrese al problema 3-55E. Use el programa EES (u otro) para investigar el efecto de la presión inicial sobre la calidad del agua en el estado final. Haga que la presión varíe de 100 psi a 300 psi. Trace la gráfica de calidad en función de la presión inicial y describa los resultados. También indique el proceso del problema 3-55E en un diagrama $T-v$ usando la función de dibujar propiedades en EES.

3-57 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene 0.6 kg de vapor de agua a 200 °C y 0.5 MPa. El vapor se enfría a presión constante, hasta que se condensa la mitad de su masa.

- Muestre el proceso en un diagrama $T-v$.
- Calcule la temperatura final.
- Determine el cambio de volumen.

3-58 Un recipiente rígido contiene vapor de agua a 250 °C, a una presión desconocida. Cuando el recipiente se enfría a 124 °C, el vapor comienza a condensarse. Estime la presión inicial en el recipiente. *Respuesta:* 0.30 MPa

3-59 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene inicialmente 1.4 kg de agua líquida saturada a 200 °C. Entonces, se transmite calor al agua, hasta que se cuadruplica el volumen, y el vapor sólo contiene vapor saturado. Determine *a)* el volumen del recipiente, *b)* la temperatura y presión finales, y *c)* el cambio de energía interna del agua.



Figura P3-59

3-60E ¿Cuánto error cabe esperar al determinar la entalpía específica si se aplica la aproximación para líquido incompresible al agua a 3 000 psia y 400 °F?

3-61 En un principio, 100 g de refrigerante 134a llenan un dispositivo de cilindro-émbolo con carga constante, a 60 kPa y -20 °C. A continuación se calienta el dispositivo hasta que su temperatura es 100 °C. Determine el cambio en el volumen del dispositivo como resultado del calentamiento. *Respuesta:* 0.0168 m³

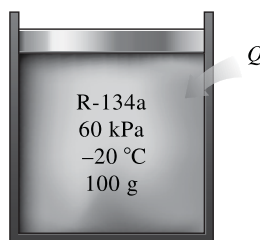


Figura P3-61

3-62 Un recipiente rígido contiene 8 kg de refrigerante 134a a 500 kPa y 120 °C. Determine el volumen del recipiente y la energía interna total.

Respuestas: 0.494 m³, 2 639 kJ.

3-63 Un tanque rígido en un inicio contiene 1.4 kg de agua líquida saturada a 200 °C. En este estado, 25 por ciento del volumen es ocupado por agua y el resto por aire. Ahora se aplica calor al agua hasta que el contenido del tanque es tan

sólo vapor saturado. Determine *a)* el volumen del tanque, *b)* la temperatura y la presión finales y *c)* el cambio energético interno del agua.

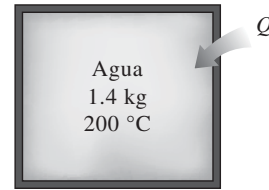


Figura P3-63

3-64 Un dispositivo de pistón-cilindro contiene en un inicio 50 L de agua líquida a 40 °C y 200 kPa. Se transfiere calor al agua a una presión constante hasta que todo el líquido se evapora.

- ¿Cuál es la masa del agua?
- ¿Cuál es la temperatura final?
- Determine el cambio total de entalpía.
- Muestre el proceso en un diagrama $T-v$ con respecto a las líneas de saturación.

Respuestas: *a)* 49.61 kg, *b)* 120.21 °C, *c)* 125 950 kJ

Gas ideal

3-65C ¿Bajo qué condiciones es adecuada la suposición del gas ideal para los gases reales?

3-66C ¿Cuál es la diferencia entre R y R_u ? ¿Cómo se relacionan las dos?

3-67C El propano y el metano se usan con frecuencia para calefacción en invierno, y las fugas de esos combustibles, aun durante periodos cortos, son un peligro de incendio para los hogares. ¿Qué fuga de gas cree usted que produce mayores riesgos de incendio? Explique por qué.

3-68 Un tanque rígido de 400 L contiene 5 kg de aire a 25 °C. Determine la lectura en el medidor de presión si la presión atmosférica es de 97 kPa.

3-69E Un contenedor de 3 pies³ se llena con 2 lbm de oxígeno, a una presión de 80 psia. ¿Cuál es la temperatura del oxígeno?

3-70 Una masa de 2 kg de helio se mantiene a 300 kPa y 27 °C en un contenedor rígido. ¿Qué capacidad tiene el contenedor en m³?

3-71 El medidor de presión en un tanque de 2.5 m³ indica 500 kPa. Determine la cantidad de oxígeno en el tanque si la temperatura es de 28 °C y la presión atmosférica es de 97 kPa.

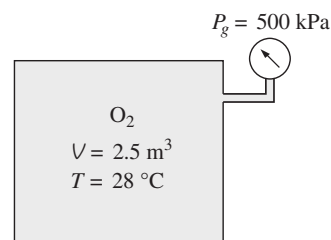



Figura P3-71

3-72 Un globo esférico de 9 m de diámetro se llena con helio a 27 °C y 200 kPa. Determine la cantidad de moles y la masa del helio en el globo. *Respuestas:* 30.6 kmol, 123 kg

3-73  Regrese al problema 3-72. Use el programa EES (u otro) para investigar el efecto del diámetro del globo sobre la masa de helio que contiene, para las presiones de a) 100 kPa y b) 200 kPa. Haga variar el diámetro de 5 m a 15 m. Trace la gráfica de masa de helio en función del diámetro, para ambos casos.

3-74E El aire en el neumático de un automóvil con un volumen de 0.53 pies³ está a 90 °F y 20 psig. Determine la cantidad de aire que se debe agregarle para elevar la presión al valor recomendado de 30 psig. Suponga que la presión atmosférica es de 14.6 psia y la temperatura y el volumen permanecen constantes.

3-75 Un recipiente de 1 m³ con aire a 10 °C y 350 kPa, se conecta con otro recipiente que contiene 3 kg de aire a 35 °C y 200 kPa, a través de una válvula. La válvula se abre y se deja que todo el sistema llegue al equilibrio térmico con los alrededores, que están a 20 °C. Determine el volumen del segundo recipiente y la presión final de equilibrio del aire. *Respuestas:* 1.33 m³, 264 kPa

3-76 Un recipiente rígido cuyo volumen se desconoce está dividido en dos partes mediante una división. Un lado del recipiente contiene un gas ideal a 927 °C. El otro lado está al vacío y tiene un volumen del doble de la parte que contiene el gas. Posteriormente se quita la separación, y el gas se expande para llenar todo el recipiente. Por último, se aplica calor al gas hasta que la presión es igual a la presión inicial. Determine la temperatura final del gas. *Respuesta:* 3 327 °C.

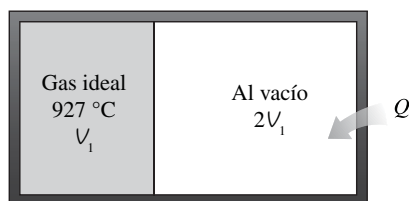


Figura P3-76

3-77 1.5 kg de argón llenan 0.04 m³ de un dispositivo de cilindro-émbolo, a 550 kPa. Se mueve el émbolo cambiando sus cargas, hasta que el volumen es el doble de su magnitud inicial. Durante este proceso, la temperatura del argón se mantiene constante. Calcule la presión final en el dispositivo.

3-78 Un tanque rígido contiene 20 lbm de aire a 20 psia y 70 °F. Se agrega más aire al tanque hasta que la presión y la temperatura se elevan a 35 psia y 90 °F, respectivamente. Determine la cantidad de aire agregada al tanque. *Respuesta:* 13.73 lbm

Factor de compresibilidad


3-79C ¿Cuál es el principio de los estados correspondientes?

3-80C ¿Cómo se definen presión reducida y temperatura reducida?

3-81E El refrigerante 134a a 400 psia tiene un volumen específico de 0.1384 pies³/lbm. Determine la temperatura del refrigerante en función de a) la ecuación del gas ideal, b) diagramas generalizados de compresibilidad y c) tablas de refrigerantes.

3-82 Determine el volumen específico de vapor de agua sobrecalentado a 15 MPa y 350 °C, mediante a) la ecuación del gas ideal, b) la carta de compresibilidad generalizada y c) las tablas de vapor. Determine también el error cometido en los dos primeros casos.

Respuestas: a) 0.01917 m³/kg, 67.0 por ciento; b) 0.01246 m³/kg, 8.5 por ciento; c) 0.01148 m³/kg

3-83  Regrese al problema 3-82. Resuelva el problema usando la función de compresibilidad generalizada en el programa EES. También use EES para comparar el volumen específico del agua para los tres casos, a 15 MPa, en el intervalo de temperaturas de 350 a 600 °C, en intervalos de 25 °C. Trace la gráfica de error porcentual en la aproximación del gas ideal en función de la temperatura, y describa los resultados.

3-84 Calcule el volumen específico de vapor de agua sobrecalentado a 3.5 MPa y 450 °C, de acuerdo con a) la ecuación del gas ideal, b) la carta de compresibilidad generalizada, y c) las tablas de vapor. Determine el error que se comete en los dos primeros casos.

3-85 Alguien afirma que el gas oxígeno a 160 K y 3 MPa puede tratarse como un gas ideal con un error de menos de 10 por ciento. ¿Esta afirmación es válida?

3-86E Se va a calentar etano en un recipiente rígido, desde 50 psia y 100 °F hasta que su temperatura sea 540 °F. ¿Cuál es la presión final del etano, determinada con la carta de compresibilidad?

3-87 Se calienta etileno a presión constante, de 5 MPa y 20 °C, hasta 200 °C. Use la carta de compresibilidad para determinar el cambio en el volumen específico del etileno, resultado de este calentamiento. *Respuesta:* 0.0172 m³/kg

3-88 ¿Cuál es el porcentaje de error implicado en tratar como gas ideal al bióxido de carbono a 7 MPa y 380 K?

3-89 Se calienta vapor de agua saturado a presión constante, desde 350 °C hasta que su volumen aumenta al doble. Determine la temperatura final, con la ecuación del gas ideal, la carta de compresibilidad y las tablas de vapor.

3-90 Se calienta metano, que estaba a 10 MPa y 300 K, a presión constante, hasta que su volumen aumenta en un 50 por ciento. Determine la temperatura final, usando la ecuación del gas ideal y el factor de compresibilidad. ¿Cuál de estos dos resultados es el más exacto?

3-91 En un tubo entra dióxido de carbono gaseoso, a 3 MPa y 500 K, con un flujo de 2 kg/s. Ese CO₂ se enfría a presión constante mientras pasa por el tubo, y a la salida, la temperatura descende hasta 450 K. Determine el flujo volumétrico y la densidad del dióxido de carbono en la entrada, y el flujo volumétrico a la salida del tubo, usando a) la ecuación del gas ideal y b) la carta de compresibilidad generalizada. También calcule c) el error cometido en el primer caso.

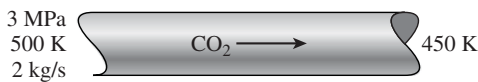


Figura P3-91

3-92 Un tanque de 0.016773 m^3 contiene 1 kg de refrigerante 134a a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Determine la presión del refrigerante, utilizando *a)* la ecuación del gas ideal, *b)* diagramas generalizados de compresibilidad y *c)* tablas de refrigerantes.

Respuestas: *a)* 1.861 Mpa, *b)* 1.583 Mpa, *c)* 1.6 Mpa


Otras ecuaciones de estado

3-93C ¿Cuál es el significado físico de las dos constantes que aparecen en la ecuación de estado de Van der Waals? ¿Con qué base se determinan?


3-94 Un tanque de 3.27 m^3 contiene 100 kg de nitrógeno a 175 K. Determine la presión en el tanque, usando *a)* la ecuación del gas ideal, *b)* la ecuación de Van der Waals y *c)* la ecuación de Beattie-Bridgeman. Compare sus resultados con el valor real de 1 505 kPa.

3-95 Se calienta metano en un recipiente rígido, de 80 kPa y $20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Determine la presión final del metano considerándolo *a)* un gas ideal y *b)* un gas de Benedict-Webb-Rubin.

3-96E El refrigerante-134a a 400 psia tiene un volumen específico de $0.1144 \text{ pies}^3/\text{lbm}$. Determine la temperatura del refrigerante utilizando *a)* la ecuación de gases ideales, *b)* la ecuación de Van der Waals y *c)* la tabla de refrigerantes.


3-97  El nitrógeno a 150 K tiene un volumen específico de $0.041884 \text{ m}^3/\text{kg}$. Determine la presión del nitrógeno usando *a)* la ecuación del gas ideal y *b)* la ecuación de Beattie-Bridgeman. Compare sus resultados con el valor experimental de 1 000 kPa.

Respuestas: *a)* 1 063 kPa, *b)* 1 000.4 kPa

3-98  Regrese al problema 3-97. Use el programa EES (u otro) para comparar las presiones obtenidas con la ley del gas ideal y la ecuación de Beattie-Bridgeman, con los datos que proporciona EES para el nitrógeno. Trace la gráfica de temperatura en función de volumen específico, para una presión de 1 000 kPa, con respecto a las líneas de líquido saturado y vapor saturado del nitrógeno, en el intervalo de $110 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$.

3-99 1 kg de dióxido de carbono se comprime desde 1 MPa y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta 3 MPa, en un dispositivo de cilindro-émbolo, ajustado para ejecutar un proceso politrópico para el cual $PV^{1.2} = \text{constante}$. Determine la temperatura final, considerando que el dióxido de carbono es *a)* un gas ideal y *b)* un gas de Van der Waals.

3-100 Un tanque de 1 m^3 contiene 2.841 kg de vapor a 0.6 MPa. Determine la temperatura del vapor, usando *a)* la ecuación del gas ideal, *b)* la ecuación de Van der Waals y *c)* las tablas de vapor. *Respuestas:* *a)* 457.6 K, *b)* 465.9 K, *c)* 473 K

3-101  Reconsidere el problema 3-100. Resuelva el problema utilizando el software EES (u otro). Después, compare la temperatura del agua para los tres casos a un

volumen específico constante a lo largo del rango de presiones de 0.1 Mpa a 1 Mpa en incrementos de 0.1 Mpa. Diagrame el error porcentual implicado en la aproximación del gas ideal con respecto a la presión, y analice los resultados.

Tema especial: presión de vapor y equilibrio de fases

3-102 Durante un cálido día de verano en la playa, cuando la temperatura del aire es $30 \text{ }^\circ\text{C}$, alguien dice que la presión de vapor de agua en el aire es 5.2 kPa. ¿Es razonable lo que dice?

3-103 Imagine un vaso de agua en un recinto que está a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 por ciento de humedad relativa de aire. Si la temperatura del agua es $15 \text{ }^\circ\text{C}$, determine la presión de vapor *a)* sobre la superficie libre del agua y *b)* en un lugar del recinto alejado del vaso.

3-104 En cierto día, la temperatura y humedad relativa del aire sobre una gran alberca se determinan en $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 60 por ciento, respectivamente. Calcule la temperatura del agua en la alberca cuando se han establecido condiciones de equilibrio entre ella y el vapor de agua en el aire.

3-105 Durante un cálido día de verano, cuando la temperatura del aire es $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y la humedad relativa es 70 por ciento, usted compra un refresco “frío” en una tienda. El dueño de la tienda dice que la temperatura de la bebida es menor que $10 \text{ }^\circ\text{C}$, pero no se siente tan fría, y usted no le cree, porque no observa condensación en el exterior de la lata. ¿Puede estar diciendo la verdad el dueño de la tienda?

3-106 Se tienen dos recintos idénticos, uno de ellos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 por ciento de humedad relativa, y el otro a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 55 por ciento de humedad relativa. Teniendo en cuenta que la cantidad de humedad es proporcional a su presión de vapor, determine qué recinto contiene más humedad.

3-107E Un termo está lleno a la mitad con agua, y se deja abierto al aire atmosférico a $60 \text{ }^\circ\text{F}$ y 35 por ciento de humedad relativa. Despreciando la transferencia de calor a través de la pared del termo y la superficie libre del agua, determine la temperatura del agua cuando se establece el equilibrio de fases.

Problemas de repaso

3-108E Se observa que agua en una olla de presión hierve a $260 \text{ }^\circ\text{F}$. ¿Cuál es la presión absoluta en la olla de presión en psia?

3-109 Por un tubo pasa el gas de dióxido de carbono a 3 MPa y 500 K, en flujo constante de 0.4 kmol/s. Determine *a)* las tasas de flujo de volumen y de masa, y la densidad del dióxido de carbono en ese estado. Si el CO_2 se enfría a presión constante al pasar por el tubo, de modo que su temperatura baje a 450 K a la salida, determine *b)* la tasa de flujo volumétrico a la salida del tubo.

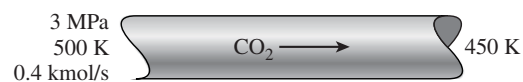


Figura P3-109

3-110 Un tanque contiene argón a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y 200 kPa . Este argón se enfría en un proceso que transfiere calor al entorno, de manera que el argón alcanza el estado de equilibrio final a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Determine la presión manométrica final del argón. Suponga que la presión atmosférica es de 100 kPa .

3-111 La combustión en un motor de gasolina se puede considerar como si fuese un proceso de suministro de calor a volumen constante. Antes de la combustión, en el cilindro existe la mezcla de aire y combustible, y después, los gases de combustión: ambos materiales se pueden aproximar al aire, considerando éste como un gas ideal. En el motor de gasolina, antes de la combustión, los gases se encuentran a 1.2 MPa y $450\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando una temperatura de $1750\text{ }^\circ\text{C}$ al finalizar la combustión. Determine la presión al final del proceso de combustión. *Respuesta:* 3.36 MPa

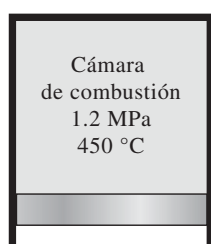


Figura P3-111

3-112 Un kilogramo de refrigerante 134a llena un recipiente rígido de 0.090 m^3 , a una temperatura inicial de $-40\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se calienta el recipiente hasta que la presión es 280 kPa . Calcule la presión inicial y la temperatura final.

Respuestas: 51.25 kPa , $50\text{ }^\circ\text{C}$

3-113 Un tanque rígido con un volumen de 0.117 m^3 contiene 1 kg de vapor de refrigerante 134a a 240 kPa . No se permite que el refrigerante se enfríe. Determine la presión cuando el refrigerante comienza a condensarse. Muestre también el proceso en un diagrama $P-v$ con respecto a las líneas de saturación.

3-114E Una libra masa de agua llena un dispositivo de cilindro-émbolo con carga constante, de 2.649 pies^3 , a la temperatura de $400\text{ }^\circ\text{F}$. Se enfría el dispositivo de cilindro-émbolo hasta que su temperatura es $100\text{ }^\circ\text{F}$. Determine la presión y el volumen finales del agua.

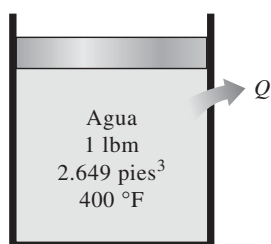


Figura P3-114E

3-115 Se calienta etano a 10 MPa y $100\text{ }^\circ\text{C}$ a presión constante, hasta que su volumen aumenta 60 por ciento. Determine la temperatura final, aplicando a) la ecuación del gas ideal, y

b) el factor de compresibilidad. ¿Cuál de esos dos resultados es más exacto?

3-116 Un recipiente de 13 m^3 contiene nitrógeno a $17\text{ }^\circ\text{C}$ y 600 kPa . Se deja escapar algo del nitrógeno, hasta que la presión en el recipiente baja a 400 kPa . Si en ese momento la temperatura es $15\text{ }^\circ\text{C}$, determine la cantidad de nitrógeno que ha escapado. *Respuesta:* 29.8 kg

3-117 Una masa de 10 kg de refrigerante 134a supercalentado a 1.2 MPa y $70\text{ }^\circ\text{C}$ es enfriada a una presión constante hasta que se transforme en un líquido comprimido a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

a) Muestre el proceso en un diagrama $T-v$ con respecto a las líneas de saturación.

b) Determine el cambio en volumen.

c) Halle el cambio en la energía interna total.

Respuestas: b) -0.187 m^3 c) -1984 kJ

3-118 Un recipiente rígido de 4 L contiene 2 kg de un vapor húmedo de agua a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Se calienta lentamente el agua, hasta que exista en una sola fase. En el estado final ¿estará el agua en la fase líquida o en la fase de vapor? Estime la temperatura del estado final. ¿Cuál sería su respuesta si el volumen del recipiente fuera 400 L en lugar de 4 L ?

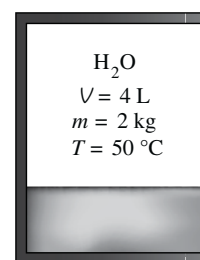


Figura P3-118

3-119 La presión manométrica en el neumático de un automóvil se mide y resulta 200 kPa antes de un viaje, y 220 kPa después del mismo, en un lugar donde la presión atmosférica es 90 kPa . Suponiendo que el volumen del neumático permanece constante en 0.035 m^3 , determine el aumento porcentual en la temperatura absoluta del aire en el neumático.

3-120 Un dispositivo pistón-cilindro contiene inicialmente 0.2 kg de vapor a 200 kPa y $300\text{ }^\circ\text{C}$. El vapor se enfría a una presión constante hasta que está a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Determine el cambio en el volumen del cilindro durante este proceso usando el factor de compresibilidad y compare el resultado con el vapor real.

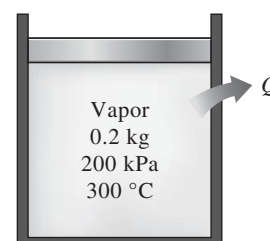


Figura P3-120

3-121 El vapor de agua a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiene un volumen específico de $0.02\text{ m}^3/\text{kg}$. Determine la presión del vapor de agua de acuerdo con *a)* la ecuación del gas ideal, *b)* la carta de compresibilidad generalizada y *c)* las tablas de vapor.

Respuestas: *a)* $15\,529\text{ kPa}$, *b)* $12\,574\text{ kPa}$, *c)* $12\,515\text{ kPa}$

3-122 Un recipiente cuyo volumen se desconoce se divide en dos partes por una mampara. Un lado del recipiente contiene 0.03 m^3 de refrigerante 134a que es un líquido saturado a 0.9 MPa , mientras que el otro lado está al vacío. Posteriormente se quita la mampara, y el refrigerante llena todo el recipiente. Si el estado final del refrigerante es $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 280 kPa , determine el volumen del recipiente.

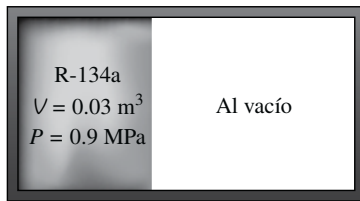


Figura P3-122

3-123 Regrese al problema 3-122. Use el programa EES (u otro) para investigar el efecto de la presión inicial del refrigerante 134a sobre el volumen del recipiente. Haga variar la presión inicial de 0.5 a 1.5 MPa . Trace la gráfica del volumen del recipiente en función de la presión inicial, y describa los resultados.

3-124 El propano líquido se suele usar como combustible para calefacción de hogares, en vehículos como montacargas, y en tanques portátiles para estufas en días de campo. Imagine un tanque de propano que contiene inicialmente 5 L de propano líquido, a la temperatura ambiente de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si en el tubo de conexión del tanque se produce una fuga, determine la temperatura del propano cuando la presión en el tanque baja hasta 1 atm . Determine también la cantidad total de transferencia de calor del ambiente al tanque necesaria para evaporar todo el propano en el tanque.

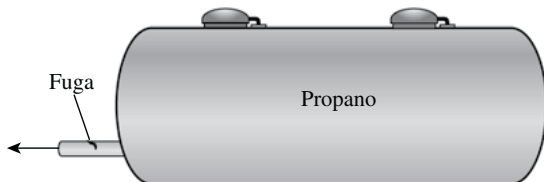


Figura P3-124

3-125 Repita el problema 3-124, pero con isobutano.

3-126 Un recipiente contiene helio a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 140 kPa manométricos. Mediante la transferencia de calor de los alrededores, se calienta el helio hasta que llega a un estado de equilibrio final a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Determine la presión manométrica final del helio. Suponga que la presión atmosférica es 100 kPa .

3-127 Si se proporcionan suficientes datos, llene las celdas vacías en la siguiente tabla de propiedades del agua. En la última columna, describa la condición del agua como líquido comprimido, mezcla saturada, vapor sobrecalentado o información insuficiente; y, si es aplicable, indique la calidad.

P , kPa	T , $^{\circ}\text{C}$	ν , m^3/kg	u , kJ/kg	Descripción de estado y calidad (si es aplicable)
	250		2 728.9	
300			1 560.0	
101.42	100			
3 000	180			

3-128 Un dispositivo de cilindro-émbolo provisto con topes, de modo que el agua soporta el peso del émbolo, y la fuerza de la atmósfera, contiene agua, inicialmente a 300 kPa y $0.5\text{ m}^3/\text{kg}$. El agua se calienta hasta que llega a condición de vapor saturado y el émbolo descansa sobre los topes. Con el émbolo sobre los topes, se calienta el agua hasta la presión de 600 kPa . En los diagramas P - ν y T - ν , con respecto a las líneas de saturación, las curvas de proceso pasan por los estados inicial y final del agua. Sobre ambos diagramas T - ν y T - ν trace las isothermas que pasan por ambos estados, y muestre sus valores en $^{\circ}\text{C}$, en las isothermas.

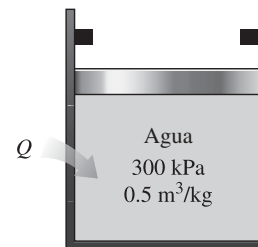


Figura P3-128

3-129E 0.5 lbm de argón se comprimen desde $1\,000\text{ psia}$ y $300\text{ }^{\circ}\text{F}$ hasta $2\,000\text{ psia}$ en un dispositivo cilindro-émbolo, realizando un proceso politrópico para el que $PV^{1.6} = \text{constante}$. Determine la temperatura final si se toma al argón como *a)* un gas ideal y *b)* un gas Beattie-Bridgeman.

3-130E Se mantiene nitrógeno a 400 psia y $-100\text{ }^{\circ}\text{F}$. Compare entre sí los valores del volumen específico de este nitrógeno, calculados con *a)* la ecuación del gas ideal, *b)* la ecuación de Benedict-Webb-Rubin y *c)* el factor de compresibilidad.

3-131 Aunque los globos aerostáticos han existido desde 1783, cuando el primero surcó los cielos de Francia, el real avance ocurrió en 1960 con el diseño de un moderno globo de aire caliente alimentado por el económico propano y construido con una tela ligera de nylon. A través de los años, el ascenso en globo se ha convertido en un deporte y pasatiempo para muchas personas del mundo. A diferencia de los globos llenos con el ligero gas helio, los globos de aire caliente están abiertos a la atmósfera. Por lo tanto, la presión del globo siempre es la misma que la de la presión atmosférica local, por lo que nunca está en peligro de explotar.

Los globos de aire caliente varían de 15 a 25 m de diámetro. El aire en la cavidad del globo se calienta a través de un quemador de propano colocado en la parte superior de la cesta de pasajeros, lo que eleva la temperatura del aire de 65 °C a más de 120 °C. La temperatura del aire se mantiene a los niveles deseados al encender periódicamente el quemador de propano.

La fuerza de flotabilidad que impulsa hacia arriba al globo es proporcional a la densidad del aire más frío que lo rodea y a su volumen, lo que se puede expresar como

$$F_B = \rho_{\text{aire frío}} g V_{\text{globo}}$$


donde g es la aceleración gravitacional. Cuando la resistencia del aire es despreciable, a la fuerza de flotabilidad se le oponen 1) el peso del aire caliente en el globo, 2) el peso de la canasta, las cuerdas y el material del globo, y 3) el peso de la gente y otra carga en la canasta. El operador del globo puede controlar la altura y el movimiento vertical del globo encendido en quemador o dejando escapar un poco de aire caliente y reemplazándolo con aire más frío. Los vientos son responsables del movimiento hacia adelante del globo.

Considere un globo de aire caliente de 20 m de diámetro, que junto con su canasta tiene una masa de 80 kg cuando está vacío. Este globo está colgando inmóvil en el aire en un lugar donde la presión atmosférica y la temperatura son de 90 kPa y 15 °C, respectivamente, mientras carga tres personas de 65 kg. Determine la temperatura promedio del aire en el globo. ¿Cuál sería su respuesta si la temperatura del aire atmosférico fuera de 30 °C?



Figura P3-131

© PhotoLink/Getty Images RF

3-132  Reconsidere el problema 3-131. Utilizando el software EES (u otro), investigue el efecto de la temperatura ambiental sobre la temperatura promedio del aire en el globo cuando está suspendido en el aire. Suponga que la

temperatura ambiental varía de -10 a 30 °C. Diagrame la temperatura promedio del aire en el globo contra la temperatura ambiental, y analice los resultados. Investigue cómo afecta el número de personas transportadas la temperatura del aire en el globo.

3-133 Considere un globo de aire caliente de 18 m de diámetro que, junto con su canasta, tiene una masa de 120 kg cuando está vacío. El aire en el globo, que ahora está soportando a dos personas de 70 kg, es calentado por quemadores de propano en un lugar donde la presión y la temperatura atmosférica son de 93 kPa y 12 °C, respectivamente. Determine la temperatura promedio del aire en el globo cuando éste comienza a elevarse. ¿Cuál sería su respuesta si la temperatura del aire atmosférico fuera de 25 °C?

Problemas para el examen de fundamentos de ingeniería

3-134 Un recipiente rígido de 300 m³ está lleno con un vapor húmedo de agua a 200 kPa. Si 25 por ciento de la masa es líquido, y 75 por ciento es vapor, la masa total en el recipiente es

- a) 451 kg b) 556 kg c) 300 kg d) 331 kg e) 195 kg

3-135 En una cafetera, que tiene un calentador eléctrico de inmersión, hierve agua a una presión de 1 atm. Al principio, la cafetera contiene 1 kg de agua. Una vez iniciada la ebullición, se observa que la mitad del agua en la cafetera se evapora en 10 minutos. Si la pérdida de calor de la cafetera es despreciable, la potencia del elemento calefactor es

- a) 3.8 kW b) 2.2 kW c) 1.9 kW
d) 1.6 kW e) 0.8 kW

3-136 Un recipiente rígido de 1 m³ contiene 10 kg de agua (en cualquier fase o fases) a 160 °C. La presión en el recipiente es

- a) 738 kPa b) 618 kPa c) 370 kPa
d) 2 000 MPa e) 1 618 kPa

3-137 En una olla de acero inoxidable sobre una estufa eléctrica hierve agua a 1 atm de presión. Se observa que 2 kg de agua líquida se evapora en 30 min. La tasa de transferencia de calor al agua es

- a) 2.51 kW b) 2.32 kW c) 2.97 kW
d) 0.47 kW e) 3.12 kW

3-138 Se hierve agua en una olla, con una estufa al nivel del mar. Se observa que en 10 minutos de ebullición se evaporan 200 g de agua. La tasa de transferencia de calor al agua es

- a) 0.84 kJ/min b) 45.1 kJ/min
c) 41.8 kJ/min d) 53.5 kJ/min
e) 225.7 kJ/min

3-139 Un recipiente rígido de 3 m³ contiene vapor a 4 MPa y 500 °C. La masa del vapor es

- a) 3.0 kg b) 9 kg c) 26 kg d) 35 kg e) 52 kg

3-140 Una lata sellada está llena con refrigerante 134a. El contenido de la lata está a la temperatura ambiente de 25 °C. Se produce una fuga, y la presión en la lata baja hasta la pre-

sión atmosférica local, de 90 kPa. Es de esperar que la temperatura del refrigerante baje a (redondeada a los enteros):

a) 0 °C b) -29 °C c) -16 °C d) 5 °C e) 25 °C

3-141 Un recipiente rígido contiene 2 kg de un gas ideal a 4 atm y 40 °C. Entonces se abre una válvula, y se deja escapar la mitad de la masa del gas. Si la presión final en el recipiente es 2.2 atm, la temperatura final en el recipiente es

a) 71 °C b) 44 °C c) -100 °C d) 20 °C e) 172 °C

3-142 La presión en un neumático de automóvil se mide y resulta 190 kPa (manométrica) antes de un viaje, y 215 kPa (manométrica) al terminarlo, en un lugar donde la presión atmosférica es 95 kPa. Si la temperatura del aire en el neumático antes del viaje era 25 °C, después del viaje es

a) 51.1 °C b) 64.2 °C c) 27.2 °C d) 28.3 °C e) 25.0 °C

Problemas de diseño, ensayo y experimento

3-143 En un artículo sobre mantenimiento de neumáticos, se indica que pierden aire con el tiempo, y las pérdidas de presión llegan hasta a 90 kPa (13 psi) por año. En el artículo se recomienda revisar la presión en los neumáticos al menos una vez al mes, para evitar baja presión que perjudica a la eficien-

cia del combustible y causa desgaste disperejo en las caras de rodamiento. Suponiendo que la presión inicial en un neumático sea 220 kPa (manométrica) y que la presión atmosférica sea 100 kPa, determine la fracción de aire que puede escapar del neumático por año.

3-144 Se sabe bien que el agua se congela a 0 °C a presión atmosférica. Se dice que la mezcla de agua líquida y hielo a 0 °C está en equilibrio estable, porque no puede cambiar cuando está aislada de sus alrededores. Sin embargo, cuando el agua está libre de impurezas, y las superficies internas del recipiente son lisas, se puede bajar la temperatura del agua hasta -2 °C o hasta una menor, sin que se forme hielo a presión atmosférica. Pero en ese estado, hasta una perturbación pequeña puede iniciar la formación abrupta de hielo, y la temperatura del agua se estabiliza en 0 °C, después de este cambio brusco. Se dice que el agua a -2 °C está en un *estado metaestable*. Escriba un ensayo sobre estados metaestables, y describa en qué difieren de los estados de equilibrio estables.

3-145 Un sólido generalmente absorbe el calor a medida que se funde, pero hay una excepción conocida a temperaturas cercanas al cero absoluto. Averigüe qué sólido es y proporcione una explicación física al respecto.