

Tema 1. Propietats de las substàncies pures (1)



- Superfície PVT
- Diagrames P_V , T_V i PT
- Escalfament de l'aigua a $P=ct$
- Mescla saturada líquid-vapor. Títol x
- Taules Termodinàmica (aigua)
- Taules de saturació de l'aigua
- Taules vapor rescalfat/líquid comprimit de l'aigua
- Aproximació propietats líquid comprimit
- Interpolació lineal

Definicions

Substància pura

- És aquella que té una composició química homogènia i invariable. Pot existir en més d'una fase, però té la mateixa composició a totes les fases.

Postulat d'estat

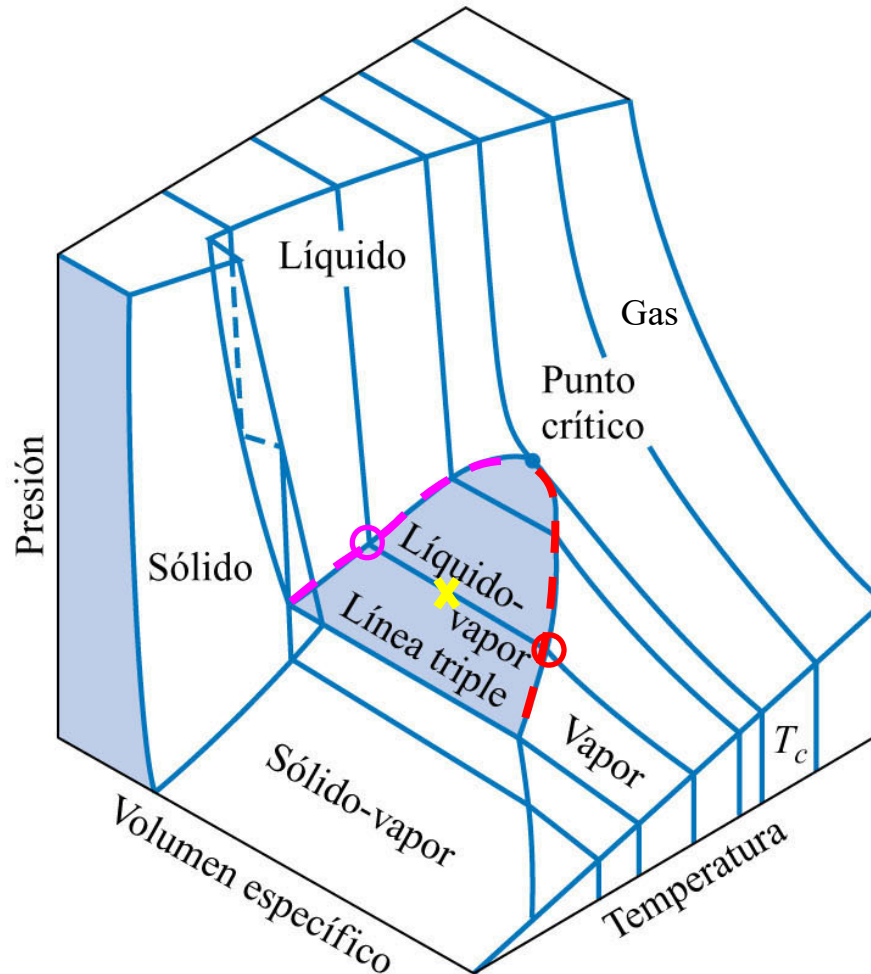
- El nombre de variables (intensives, molars o específiques) independents necessari per caracteritzar l'estat d'un sistema de massa i composició constant es igual al nombre de treballs potencialment reversibles més un ($1+1=2$).

Variables intensives, específiques i molar

- Les variables intensives no depenen de la massa (P , T). Les variables específiques o molars son variables extensives (V , H) que depenen de la massa dividides respectivament per la massa o el nombre de mols i tampoc depenen de la massa ($v=V/m$, $v=V/n$, $h=H/m$, $h=H/n$)



Superfície PvT

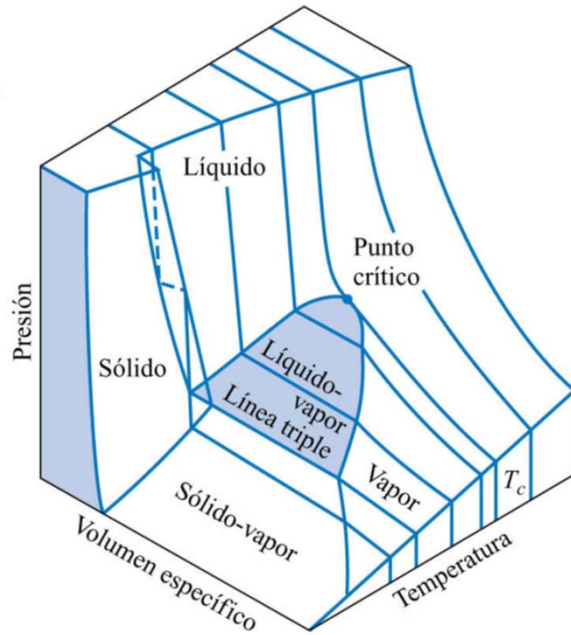


- Una sola fase (2 propietats)
 - Sòlid
 - Líquid
 - Vapor
 - Gas
- Dues fases (1 propietat)
 - L-V (vaporització-condensació)
 - S-L (fusió-solidificació)
 - S-V (sublimació)
 - Estats de saturació ($P_{sat}-T_{sat}$)
- Tres fases-punt triple (0 propietats)
- Punt crític

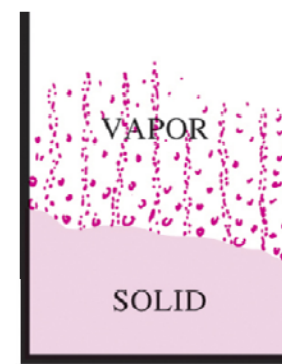
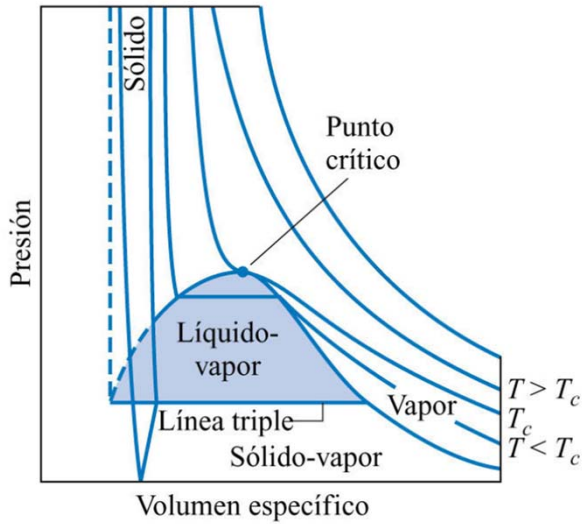
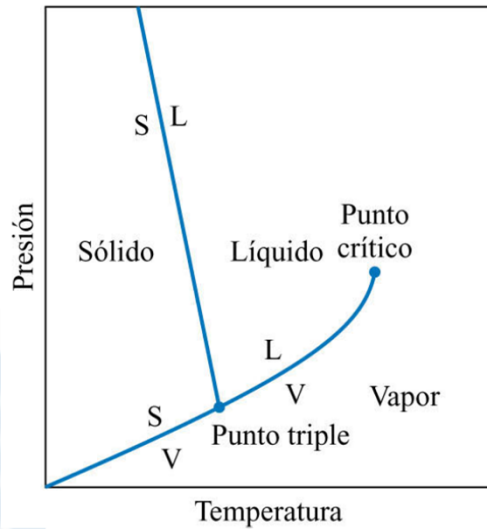
Superfície PvT d'una substància que s'expandeix al congelar-se

Superfície PvT

© John Wiley / Reverté
 Moran / Shapiro
 Fundamentos de Termodinàmic



Superfície PvT d'una substància que s'expandeix al congelar-se

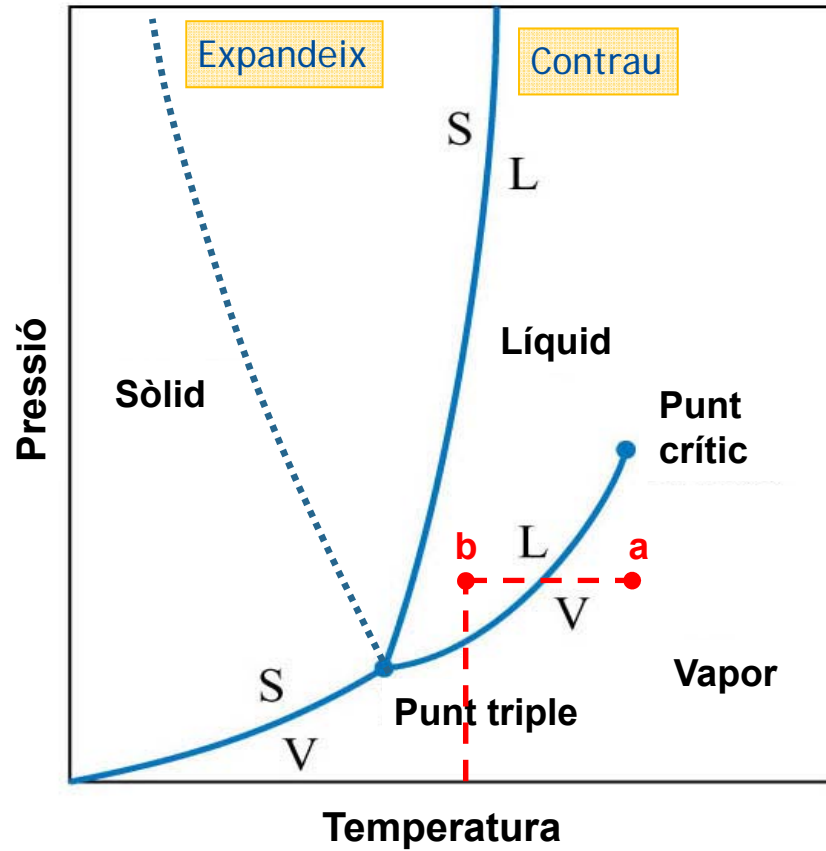


Sublimació



Punt triple

Diagrama PT

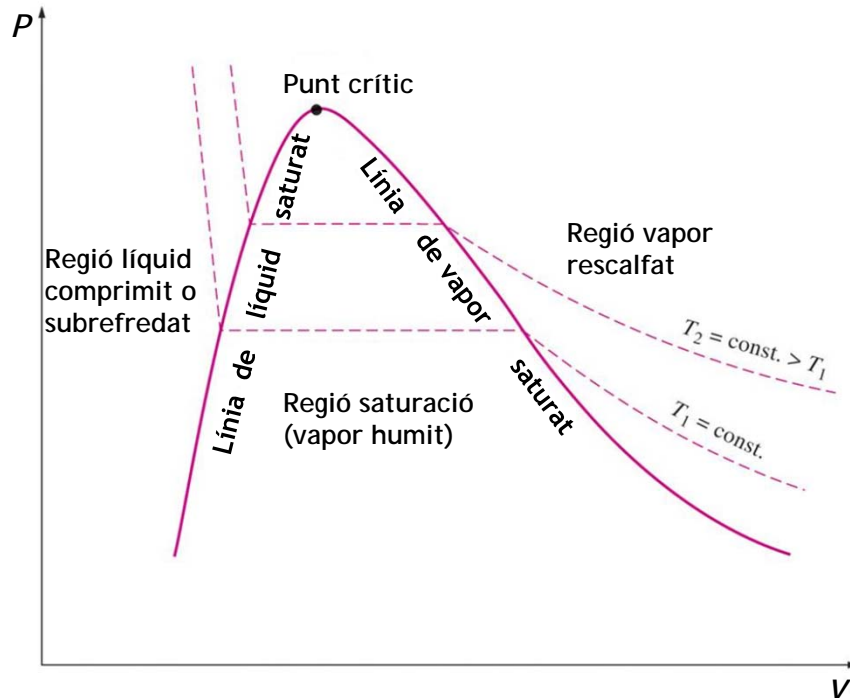


© John Wiley / Reverté
 Moran / Shapiro
 Fundamentos de Termodinàmica Tècnica 2ª Ed.

- Corbes de canvi de fase
 - Fusió (S-L)
 - Vaporització (L-V)
 - Sublimació (S-V)
 - $P_{\text{sat}}-T_{\text{sat}}$
 - Entalpia de canvi de fase
- **a** Vapor rescalfat $T > T_{\text{sat}}$ $P = \text{ct}$
- **b** Líquid comprimit $P > P_{\text{sat}}$ $T = \text{ct}$
- **b** Líquid subrefredat $T < T_{\text{sat}}$ $P = \text{ct}$

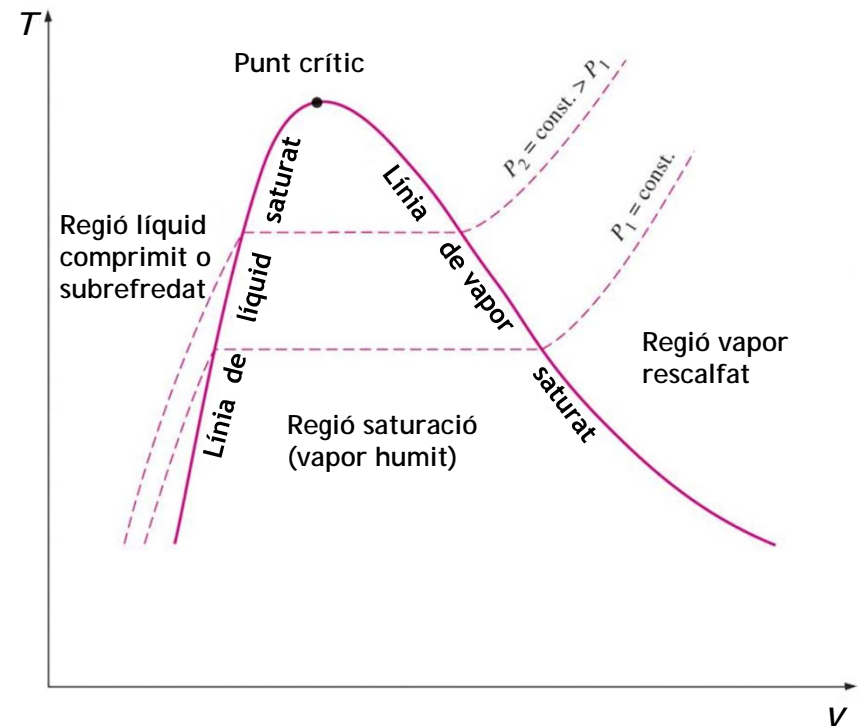


Diagrames Pv i Tv



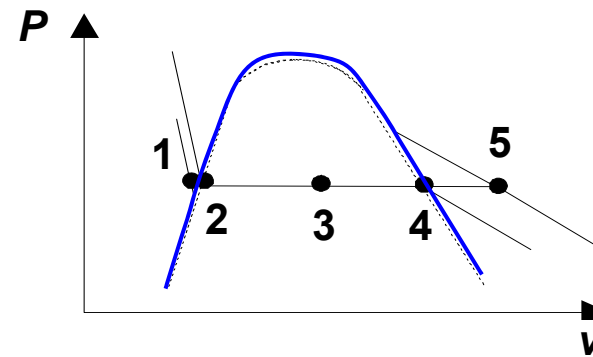
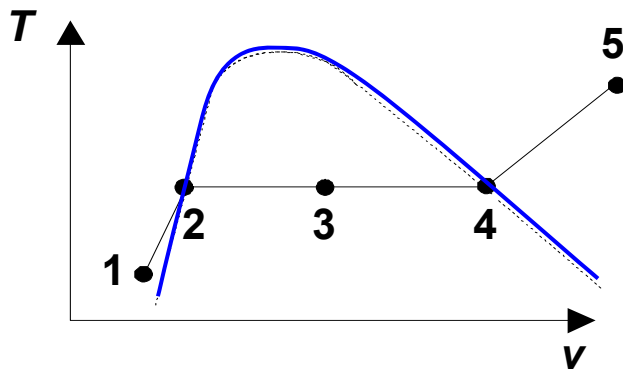
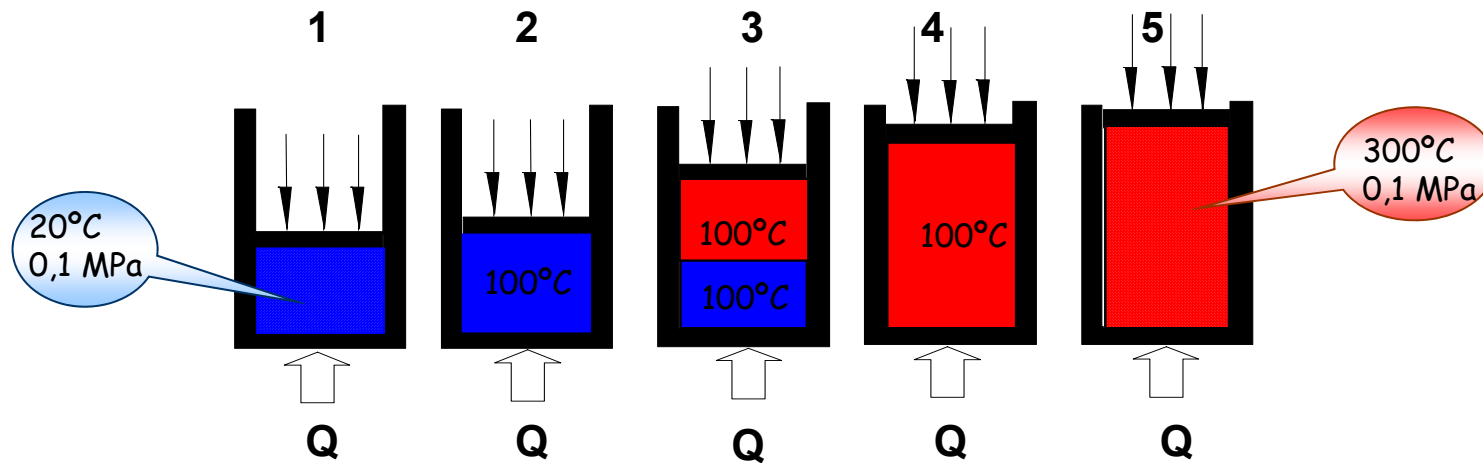
Isotermes

Isòbares



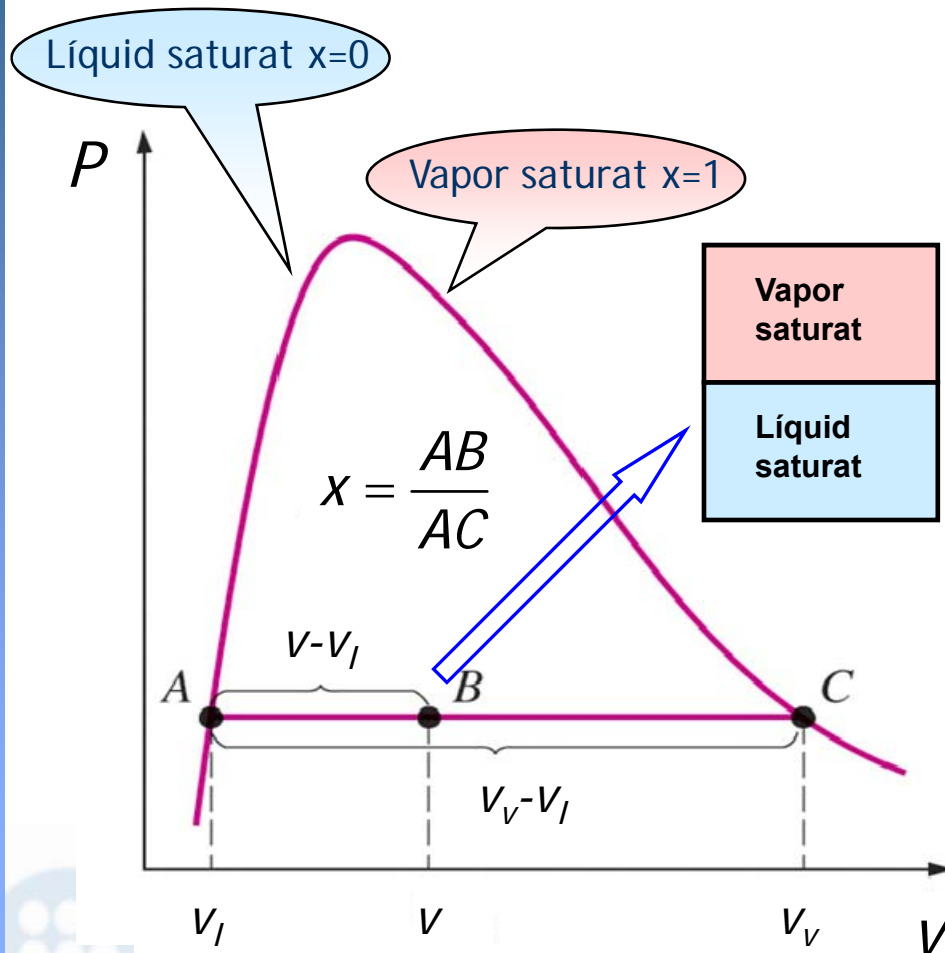


Escalfament de l'aigua a $P=ct$





Mescla saturada líquid-vapor. Títol x



Títol

$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{total}} = \frac{m_v}{m_v + m_l}$$

Humitat

$$1 - x = \frac{m_{liquid}}{m_{total}} = \frac{m_l}{m_v + m_l}$$

Relacions entre propietats

$$V_v = m_v v_v \quad V_l = m_l v_l$$

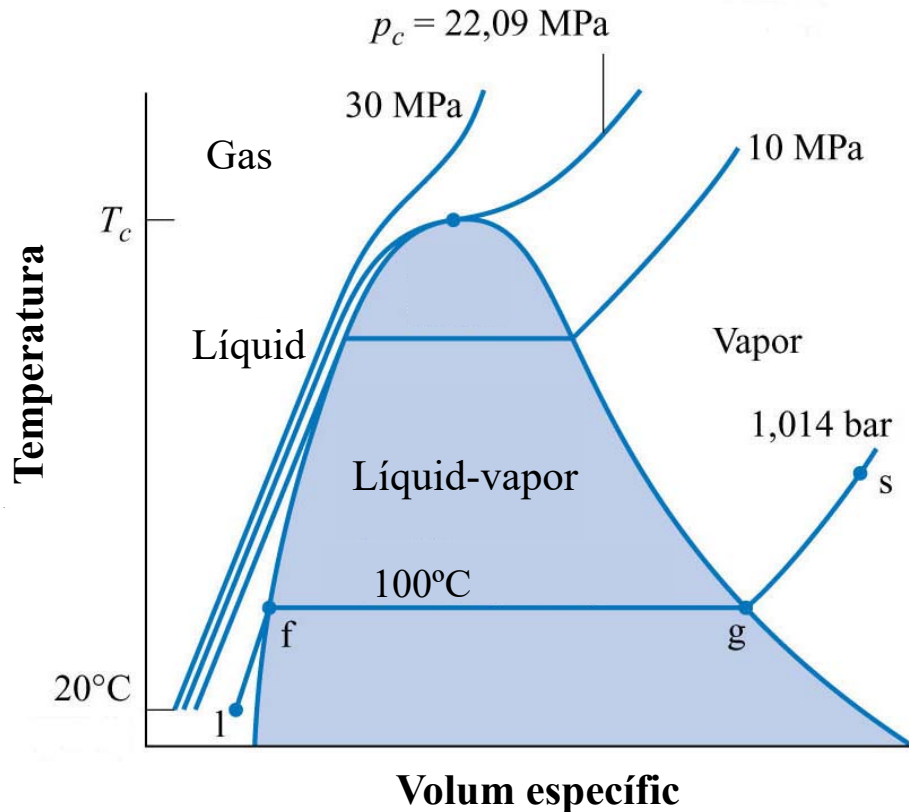
$$V = V_v + V_l \quad m = m_v + m_l$$

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_v + V_l}{m_v + m_l} = \frac{m_v v_v + m_l v_l}{m_v + m_l}$$

$$v = x v_v + (1 - x) v_l$$

$$x = \frac{(v - v_l)}{(v_v - v_l)} \quad \text{Igual per qualsevol propietat específica}$$

Taules Termodinàmica (aigua)



- $P, T, v, u, h=u+pv, s$
 - Experimentals
 - No experimentals
 - Estat de referència
- Dues fases (1 propietat)
 - Vapor saturat
 - Líquid saturat
 - Dades per isòbares/isotermes
- Una fase (2 propietat)
 - Vapor rescalfat
 - Líquid comprimit
 - Gas
 - Dades per isòbares

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

$$\int_{h_0}^{h_i} dh = \int_{T_0}^{T_i} c_p dT + \int_{P_0}^{P_i} \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

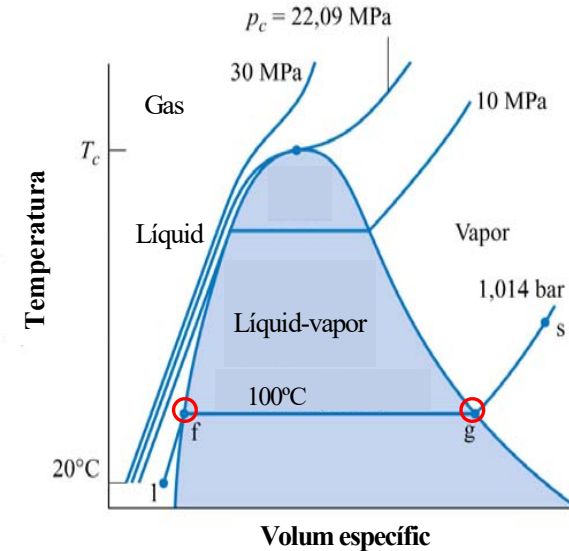
$$h_i = h_0 + c_p (T_i - T_0) + \int_{P_0}^{P_i} \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP$$

$$T_0, P_0 \Rightarrow h_0, s_0$$



Taules de saturació de l'aigua

- Entrada amb **una sola variable** (normalment P o T)
- **l** significa **líquid saturat** i **v** significa **vapor saturat**
- Amb el **títol** i les **dades de saturació** es poden conèixer les **propietats** de la mescla
- Si les dades no estan tabulades cal **interpolar**
- Entalpia de vaporització $\Delta h_{lv} = h_v - h_l$



R-718 (Aigua): Saturació líquid - vapor

T	P	v _l	v _v	u _l	u _v	h _l	h _v	s _l	s _v
°C	MPa	m ³ /kg		kJ/kg		kJ/kg		kJ/(kg·K)	
0	0,0006	0,001000	205,991225	0,00	2374,92	0,00	2500,92	0,0000	9,1555
5	0,0009	0,001000	146,914057	21,06	2381,80	21,06	2510,08	0,0764	9,0246
10	0,0012	0,001000	106,235734	42,06	2388,66	42,06	2519,23	0,1512	8,8995
15	0,0017	0,001001	77,827991	63,02	2395,51	63,02	2528,35	0,2246	8,7800

Pàg 36

R-718 (Aigua): Saturació líquid - vapor

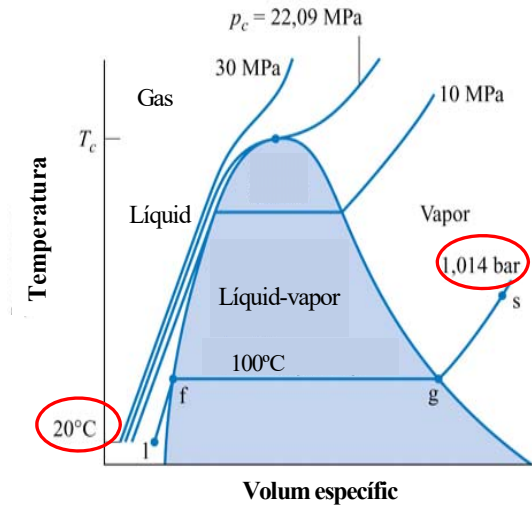
P	T	v _l	v _v	u _l	u _v	h _l	h _v	s _l	s _v
MPa	°C	m ³ /kg		kJ/kg		kJ/kg		kJ/(kg·K)	
0,0010	6,97	0,001000	129,178337	29,30	2384,49	29,30	2513,67	0,1059	8,9749
0,0015	13,02	0,001001	87,958513	54,68	2392,78	54,68	2524,72	0,1956	8,8270
0,0020	17,49	0,001001	66,986876	73,43	2398,90	73,43	2532,88	0,2606	8,7226
0,0025	21,08	0,001002	54,239891	88,42	2403,79	88,42	2539,39	0,3118	8,6420

Pàg 37



Taules vapor rescalfat/líquid comprimit de l'aigua

- Entrada amb **dos variable** (normalment P i T)
- Dades donades per **isobares** (pàgines 38-48)
- **P=ct.** si $T > T^{sat}$ significa **vapor rescalfat**
- **P=ct.** si $T < T^{sat}$ significa **líquid subrefredat**
- **P=ct.** si $T = T^{sat}$ significa **estats saturats**
- Per sobre del **punt crític** tenim **gas**
- Si les dades no estan tabulades cal **interpolar**



R-718 (Aigua): Propietats de líquids subrefredats i vapors rescalfats

Líquid subrefredat

Saturació

Vapor rescalfat

Isòbara a 0,30 MPa					
	T	v	u	h	s
	°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)
Líquid	0,011	0,001000	0,01	0,31	0,0000
	25	0,001003	104,80	105,10	0,3671
	50	0,001012	209,29	209,59	0,7037
	75	0,001026	313,93	314,24	1,0156
	100	0,001043	419,00	419,32	1,3071
	125	0,001065	524,80	525,12	1,5815
	133,52	0,001073	561,10	561,43	1,6717
Saturació	133,52	0,605760	2543,15	2724,86	6,9916
Vapor	150	0,634014	2570,98	2761,19	7,0791
	175	0,675660	2611,47	2814,17	7,2008
	200	0,716424	2650,96	2865,89	7,3131
	225	0,756624	2690,02	2917,01	7,4184
	250	0,796444	2728,93	2967,87	7,5180
	275	0,835993	2767,88	3018,68	7,6129



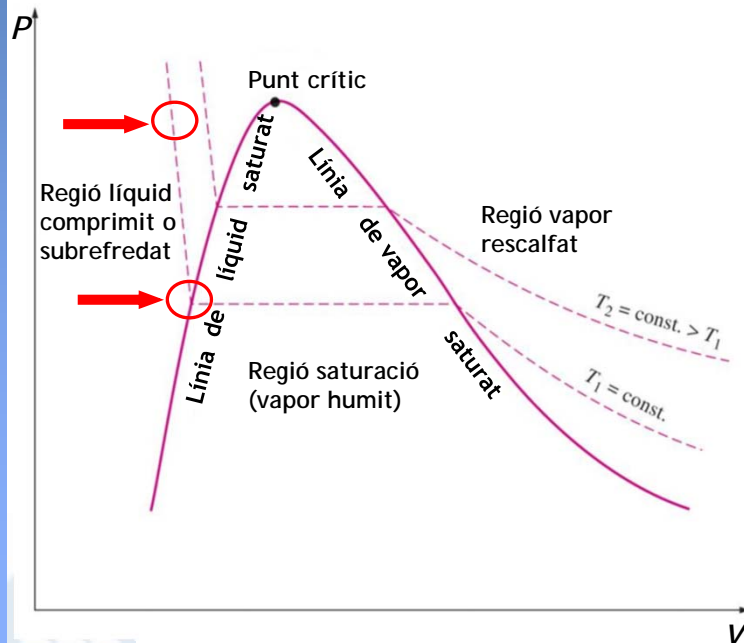
Isòbara a 0,40 MPa					
	T	v	u	h	s
	°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)
Líquid	0,011	0,001000	0,01	0,41	0,0000
	25	0,001003	104,80	105,20	0,3671
	50	0,001012	209,27	209,68	0,7036
	75	0,001026	313,91	314,32	1,0155
	100	0,001043	418,97	419,39	1,3070
	125	0,001065	524,76	525,19	1,5814
	143,61	0,001084	604,22	604,65	1,7765
Saturació	143,61	0,462383	2553,10	2736,05	6,8955
Vapor	150	0,470883	2564,43	2752,78	6,9306
	175	0,503102	2606,64	2807,88	7,0571
	200	0,534334	2647,19	2860,93	7,1723
	225	0,564965	2686,97	2912,95	7,2795
	250	0,595196	2726,39	2964,47	7,3804
	275	0,625146	2765,73	3015,79	7,4762



Aproximació propietats líquid comprimit

Les propietats dels líquids comprimits depenen molt poc de la pressió. En enginyeria es poden agafar les propietats d'un líquid a una P i T com les que tindria aquest líquid si estigues saturat a la mateixa T

$$y \cong y_{Is@T} \quad y \rightarrow v, u, h, s$$



R-718 (Aigua): Propietats de líquids subrefredats i vapors rescalfats

Isòbara a 0,30 MPa				
T	v	u	h	s
°C	m³/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)
0,011	0,001000	0,01	0,31	0,0000
25	0,001003	104,80	105,10	0,3671
50	0,001012	209,29	209,59	0,7037
75	0,001026	313,93	314,24	1,0156
100	0,001043	419,00	419,32	1,3071
125	0,001065	524,80	525,12	1,5815
133,52	0,001073	561,10	561,43	1,6717
133,52	0,605760	2543,15	2724,88	6,9916
150	0,634014	2570,98	2761,19	7,0791
175	0,675660	2611,47	2814,17	7,2008
200	0,716424	2650,96	2865,89	7,3131
225	0,756624	2690,02	2917,01	7,4184
250	0,796444	2728,93	2967,87	7,5180
275	0,835993	2767,88	3018,68	7,6129

R-718 (Aigua): Saturació líquid-vapor									
T	P	v _l	v _v	u _l	u _v	h _l	h _v	s _l	s _v
°C	MPa	m³/kg		kJ/kg		kJ/kg		kJ/(kg·K)	
0	0,0006	0,001000	205,991225	0,00	2374,92	0,00	2500,92	0,0000	9,1555
5	0,0009	0,001000	146,914057	21,06	2381,80	21,06	2510,08	0,0764	9,0246
10	0,0012	0,001000	106,235734	42,06	2388,66	42,06	2519,23	0,1512	8,8995
15	0,0017	0,001001	77,827991	63,02	2395,51	63,02	2528,35	0,2246	8,7800
20	0,0023	0,001002	57,722874	83,95	2402,34	83,96	2537,45	0,2966	8,6658
25	0,0032	0,001003	43,312912	104,87	2409,14	104,87	2546,52	0,3674	8,5564
30	0,0042	0,001004	32,860478	125,77	2415,93	125,78	2555,56	0,4369	8,4518
35	0,0056	0,001006	25,192126	146,67	2422,68	146,68	2564,57	0,5053	8,3515
40	0,0074	0,001008	19,505347	167,57	2429,41	167,57	2573,53	0,5725	8,2554
45	0,0096	0,001010	15,244693	188,47	2436,10	188,48	2582,44	0,6387	8,1632
50	0,0124	0,001012	12,021305	209,37	2442,75	209,38	2591,31	0,7039	8,0747
55	0,0158	0,001015	9,559975	230,28	2449,35	230,30	2600,11	0,7682	7,9897



Interpolació lineal

Isòbara a 0,30 MPa						
	T	v	u	h	s	
	°C	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)	
Vapor Liquid	0,011	0,001000	0,01	0,31	0,0000	
	25	0,001003	104,80	105,10	0,3671	
	50	0,001012	209,29	209,59	0,7037	
	75	0,001026	313,93	314,24	1,0156	
	100	0,001043	419,00	419,32	1,3071	
	125	0,001065	524,80	525,12	1,5815	
	133,52	0,001073	561,10	561,43	1,6717	
	sat.	133,52	0,605760	2543,15	2724,88	6,9916
	150	0,634014	2570,98	2761,19	7,0791	
	175	0,675660	2611,47	2814,17	7,2008	
	200	0,716424	2650,96	2865,89	7,3131	
	225	0,756624	2690,02	2917,01	7,4184	
250	0,796444	2728,93	2967,87	7,5180		

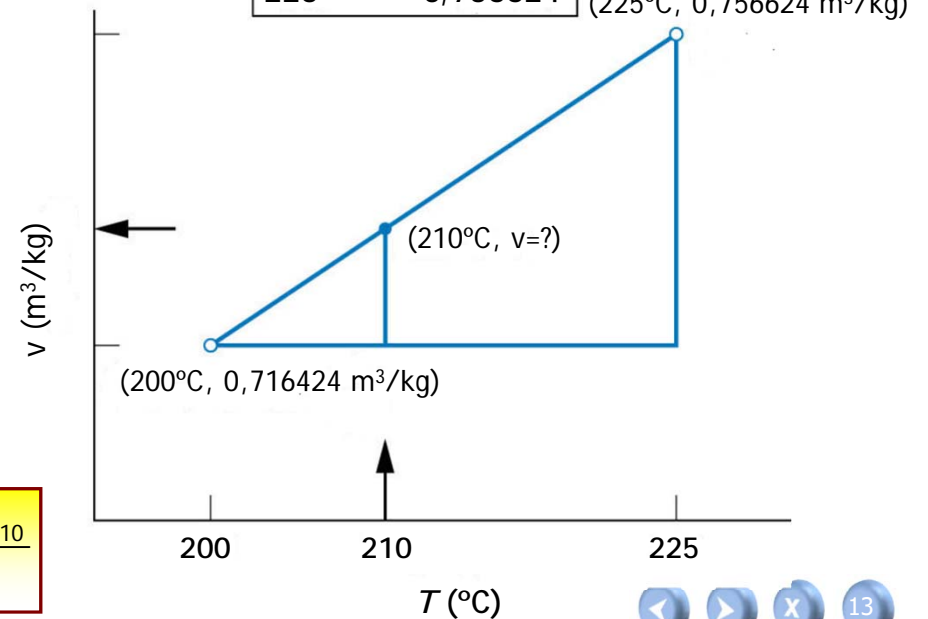
Determinació del volum específic de l'aigua a 0,3 MPa i 210°C

P = 0,3 MPa	
T(°C)	v(m ³ /kg)
200	0,716424
210	v = ?
225	0,756624

$$\begin{aligned}
 225-200 &\longrightarrow 0,756624-0,716424 \\
 225-210 &\longrightarrow 0,756624-v_{210} \\
 0,756624 - v_{210} &= \frac{(0,756624 - 0,716424)(225 - 210)}{225 - 200}
 \end{aligned}$$

$$v_{210} = 0,7325 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

$$pendent = \frac{0,756624 - 0,716424}{225 - 200} = \frac{0,756624 - v_{210}}{225 - 210}$$



Activitat taules

- Un sistema tancat conté 1 kg de metà vapor saturat a 1 MPa. Se li subministra a pressió constant 100 kJ de calor des de una font que es troba a la temperatura constant de 300 K. Calculeu la ΔS_{univ} del procés.

R/ 0,263 kJ/K

$$\left. \begin{array}{l} \text{Metà} \\ \text{vapor saturat} \\ P_1 = 1 \text{ MPa} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{pàgina 50}} \left\{ \begin{array}{l} h_1 = 554,81 \text{ kJ/kg} \\ s_1 = 3,8406 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \end{array} \right.$$

Calor intercanviada a pressió constant

$$Q = m(h_2 - h_1) \Rightarrow 100 \text{ kJ} = 1 \text{ kg}(h_2 - 554,81) \text{ kJ/kg} \Rightarrow h_2 = 654,81 \text{ kJ/kg}$$

$$\left. \begin{array}{l} h_2 = 654,81 \text{ kJ/kg} \\ P_2 = P_1 = 1 \text{ MPa} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{interpolant pàgina 52}} \left\{ s_2 = 4,436 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \right.$$

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorn} = m(s_2 - s_1) - \frac{Q_{sistema}}{T_{entorn}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{univers} = 1 \text{ kg}(4,436 - 3,8406) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} - \frac{100 \text{ kJ}}{300 \text{ K}} \Rightarrow \Delta S_{univers} = 0,262 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

Activitat taules

Q23 Un depòsit rígid de 3 m³ conté 343,5 kg d'età en estat de vapor saturat. Si el dipòsit es refreda 50°C, quin serà el títol de l'estat final?

R/ 0,162

Fluid aigua. Procés de refredament a volum específic constant.

$$v_1 = \frac{V_1}{m} = \frac{3}{343,4} = 8,73 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \left. \vphantom{\frac{3}{343,4}} \right\} \xrightarrow{\text{pàgina 54}} \{ T_1 = 300 \text{ K}$$

vapor saturat

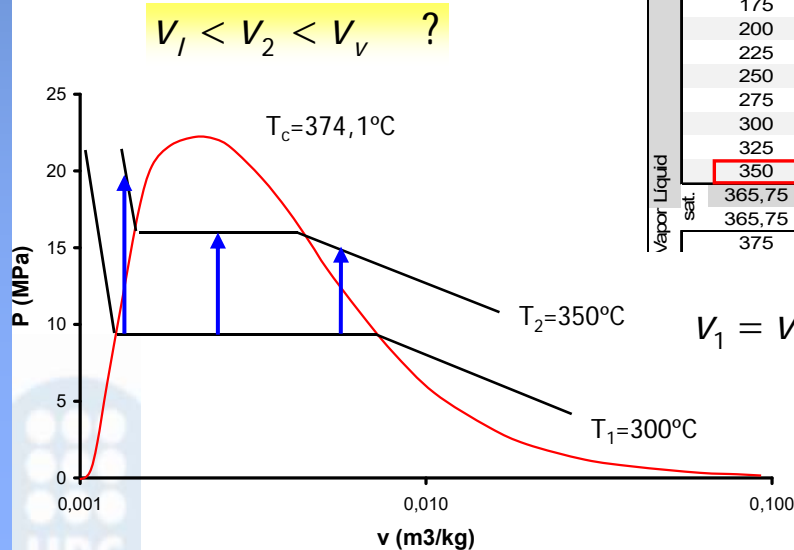
$$\left. \begin{array}{l} v_1 = v_2 = 8,73 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \\ T_2 = 300 - 50 = 250 \text{ K} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{pàgina 54}} \left\{ x_2 = \frac{v_2 - v_l}{v_v - v_l} = \frac{8,73 \cdot 10^{-3} - 0,002232}{0,04239 - 0,002232} \Rightarrow X_2 = 0,162 \right.$$



Activitat taules

P2 Un dipòsit de parets rígides d'1 m³ conté aigua i vapor d'aigua en equilibri a 300°C. El 99% de la massa és líquid. Calculeu l'augment de pressió que hauran de suportar les parets del dipòsit si la temperatura augmenta 50°C. Repetiu els càlculs en el cas que el 99% de la massa sigui vapor i no líquid. Utilitzeu les taules del vapor d'aigua.

R/ 15,95 MPa, 1,78 MPa



Isòbara a 20,00 MPa				
T	v	u	h	s
°C	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)
0,011	0,000990	0,27	20,08	0,0006
25	0,000994	103,32	123,20	0,3619
50	0,001004	206,44	226,51	0,6946
75	0,001017	309,79	330,13	1,0035
100	0,001034	413,50	434,17	1,2920
125	0,001054	517,76	538,84	1,5635
150	0,001078	622,89	644,45	1,8208
175	0,001106	729,30	751,42	2,0664
200	0,001139	837,49	860,27	2,3027
225	0,001178	948,13	971,69	2,5322
250	0,001225	1062,16	1086,67	2,7573
275	0,001284	1181,01	1206,70	2,9814
300	0,001361	1307,15	1334,37	3,2091
325	0,001471	1445,76	1475,17	3,4495
350	0,001665	1612,70	1645,99	3,7290
365,75	0,002040	1786,41	1827,21	4,0156
365,75	0,005865	2295,04	2412,35	4,9314
375	0,007676	2449,07	2602,59	5,2275

Isòbara a 25,00 MPa				
T	v	u	h	s
°C	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)
0,011	0,000988	0,31	25,01	0,0006
25	0,000992	102,95	127,75	0,3605
50	0,001001	205,75	230,79	0,6923
75	0,001015	308,79	334,16	1,0004
100	0,001031	412,17	437,95	1,2883
125	0,001051	516,07	542,35	1,5591
150	0,001075	620,78	647,66	1,8156
175	0,001102	726,69	754,25	2,0604
200	0,001135	834,24	862,61	2,2956
225	0,001173	944,06	973,38	2,5237
250	0,001218	1056,97	1087,42	2,7471
275	0,001274	1174,17	1206,02	2,9685
300	0,001346	1297,65	1331,29	3,1919
325	0,001444	1431,16	1467,27	3,4241
350	0,001599	1583,92	1623,89	3,6804
375	0,001978	1799,91	1849,37	4,0344
400	0,006005	2428,52	2578,64	5,1400
425	0,007886	2607,82	2804,96	5,4707

$$v_1 = v_2 = 0,01 \cdot 0,021657 + (1 - 0,01) \cdot 0,001404 = 0,001606 \frac{m^3}{kg}$$

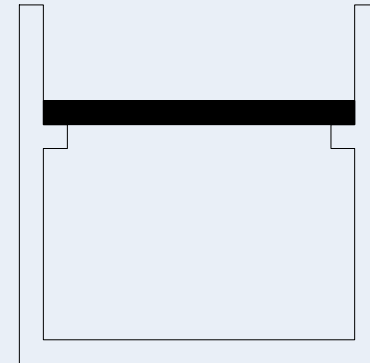
$$v_2 = 0,001606 < v_f = 0,00174 \Rightarrow \text{líquid comprimit}$$

Activitat taules

P5 El sistema cilindre-èmbol de la figura, inicialment d'1 m³ de volum, conté vapor d'aigua a $P=0,1$ MPa i títol $x=0,70$. L'èmbol comença a elevar-se quan s'han lliurat 850 kJ de calor. Suposant que el procés és reversible, determineu:

- 1) La pressió i la temperatura del sistema en el moment que l'èmbol comença a pujar.
- 2) El treball fet per l'èmbol quan es lliura calor addicional de manera que la temperatura és de 450°C.
- 3) El valor de la calor addicional lliurada.
- 4) Representeu el procés en un diagrama $P-v$.

R/ 1) 0,25 MPa, 350°C 2) -42,37 kJ 3) 175 kJ





Activitat taules

P12 Dos dipòsits rígids (A i B) estan connectats per mitjà d'una vàlvula. El dipòsit A conté $0,2 \text{ m}^3$ d'aigua a 400 kPa i un títol del 80% . El dipòsit B conté $0,5 \text{ m}^3$ d'aigua a 200 kPa i 250°C . La vàlvula s'obre i amb el temps els dos dipòsits arriben a tenir el mateix estat. Determineu, quan el sistema arriba a l'estat d'equilibri amb el seu entorn ($T_0=25 \text{ C}$):

- 1) La pressió (kPa).
- 2) La quantitat de calor transferida.
- 3) La variació d'entropia de l'univers.

R/ 1) $0,0032 \text{ MPa}$ 2) -2170 kJ 3) $1,378 \text{ kJ/K}$