

UC | Chile

Termodinámica (FIS1523)

Relaciones *Tds*

Felipe Isaule
felipe.isaule@uc.cl

Miércoles 4 de Junio de 2025

Resumen clases anteriores

- Postulamos la **desigualdad de Clausius**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

- Definimos la **entropía**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}}.$$

- Postulamos el **principio de incremento de entropía**

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}} \quad \longrightarrow \quad S_{\text{gen}} \geq 0.$$

Clase 23: Relaciones Tds

- Procesos isentrópicos.
- Diagramas de entropía.
- Cambios de entropía y relaciones Tds .
 - Líquidos y sólidos.
 - Gases ideales.

- Bibliografía recomendada:
 - Cengel (7-4, 7-5, 7-7, 7-8, 7-9).

Clase 23: Relaciones Tds

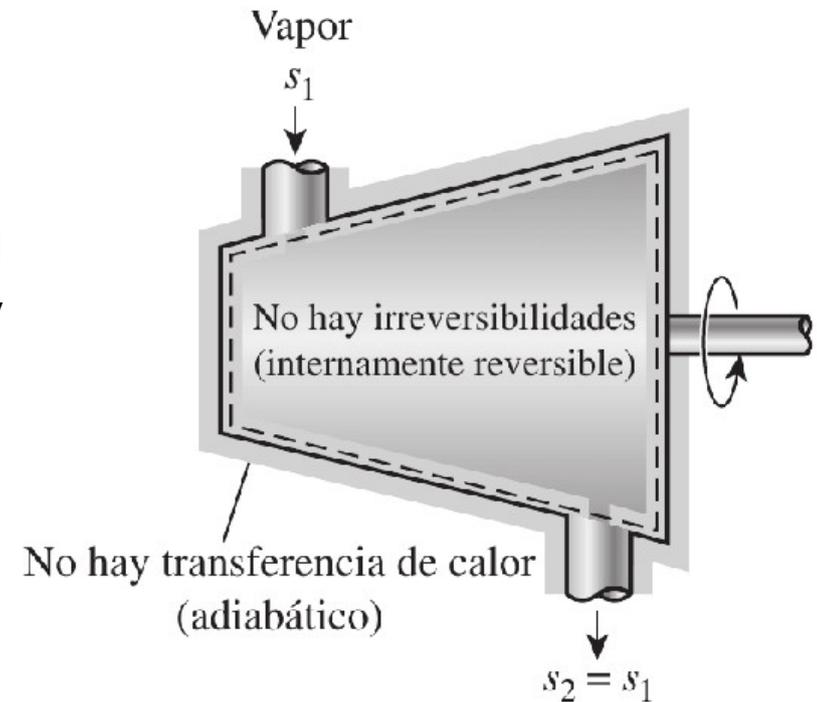
- **Procesos isentrópicos.**
- Diagramas de entropía.
- Cambios de entropía y relaciones Tds .
 - Líquidos y sólidos.
 - Gases ideales.

Procesos isentrópicos

- La **entropía** de una **masa fija** puede **cambiar** debido a
 - **transferencia de calor,**
 - **irreversibilidades.**
- Un **proceso** en que la **entropía** se mantiene **constante** es llamado **isentrópico**.

$$\Delta s = 0.$$

- La **entropía** **no cambia** en un proceso **internamente reversible** y **adiabático**.

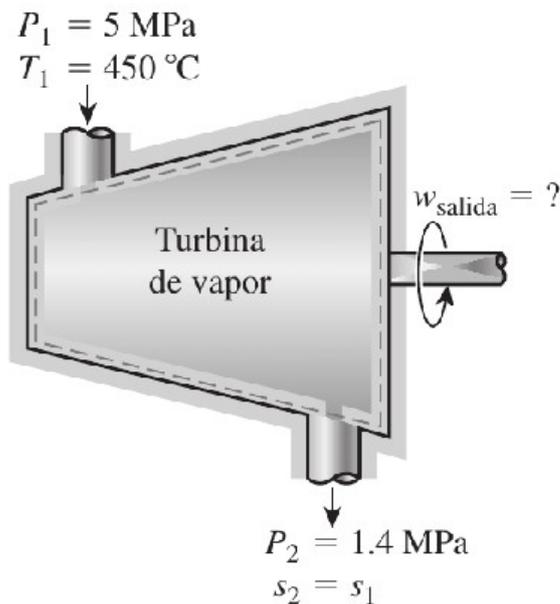


Procesos isentrópicos

- Los **procesos isentrópicos** sirven como **modelos** para **procesos reales**.
- Un **proceso adiabático reversible** necesariamente **es isentrópico**.
- Sin embargo, un **proceso isentrópico no es necesariamente un adiabático reversible**.

Ejemplo 1:

- En una **turbina adiabática** entra vapor de agua a **5 MPa** y **450 °C** y **sale** a una presión de **1.4 MPa**. Determine el **trabajo de salida** de la turbina por **unidad de masa de vapor** si el proceso es **reversible**.



Ejemplo 1:

- En una **turbina adiabática** entra vapor de agua a **5 MPa** y **450 °C** y **sale** a una presión de **1.4 MPa**. Determine el **trabajo de salida** de la turbina por **unidad de masa de vapor** si el proceso es **reversible**.

El balance de energía de un flujo másico:

$$\dot{Q} \pm \dot{W} = \dot{m} \left(\Delta h + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \right).$$

En el sistema del problema:

$$\longrightarrow \dot{W}_{\text{salida}} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

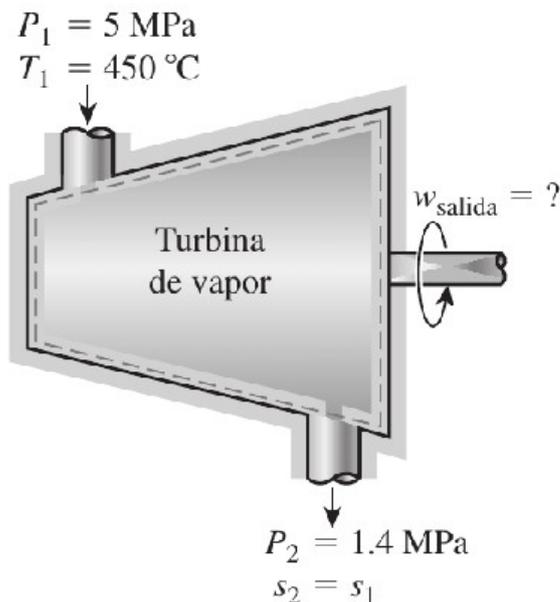
De tablas para el estado inicial ($P_1=5$ Mpa, $T_1=450^\circ\text{C}$):

$$h_1 = 3317.2 \text{ kJ/kg}$$

$$s_1 = 6.8210 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

De tablas para el estado final ($P_2=1.4$ Mpa, $s_2=s_1$):

$$h_2 = 2967.4 \text{ kJ/kg}$$



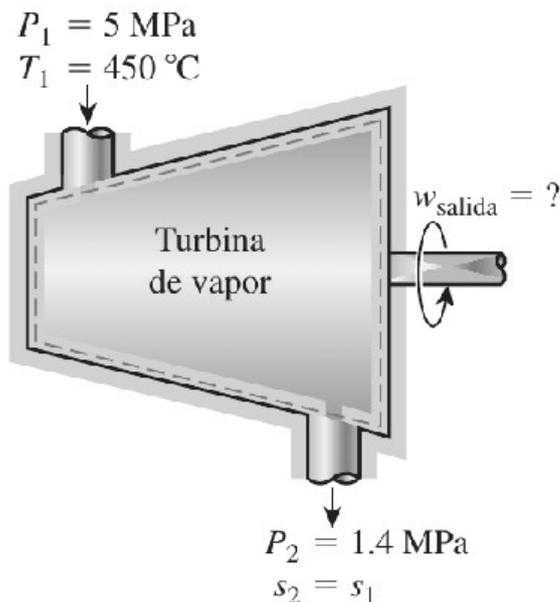
Ejemplo 1:

- En una **turbina adiabática** entra vapor de agua a **5 MPa** y **450 °C** y **sale** a una presión de **1.4 MPa**. Determine el **trabajo de salida** de la turbina por **unidad de masa de vapor** si el proceso es **reversible**.

Entonces, el trabajo de salida por unidad de masa:

$$\dot{w}_{\text{salida}} = h_1 - h_2$$

$$\longrightarrow \boxed{\dot{w}_{\text{salida}} = 349.8 \text{ kJ/kg}}$$



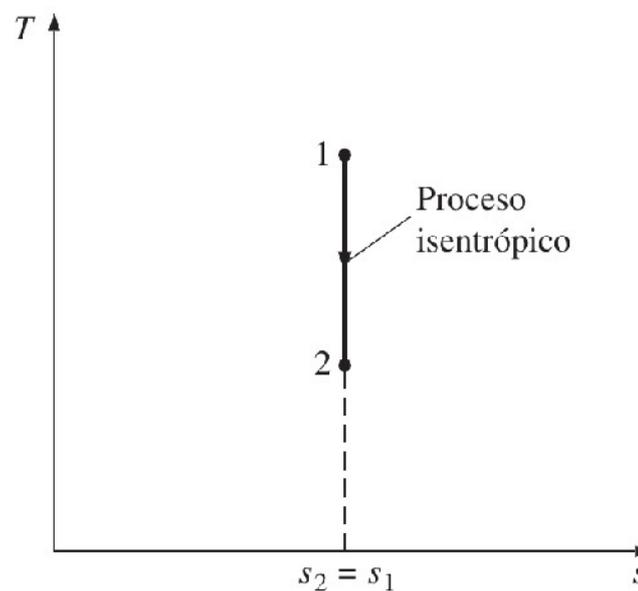
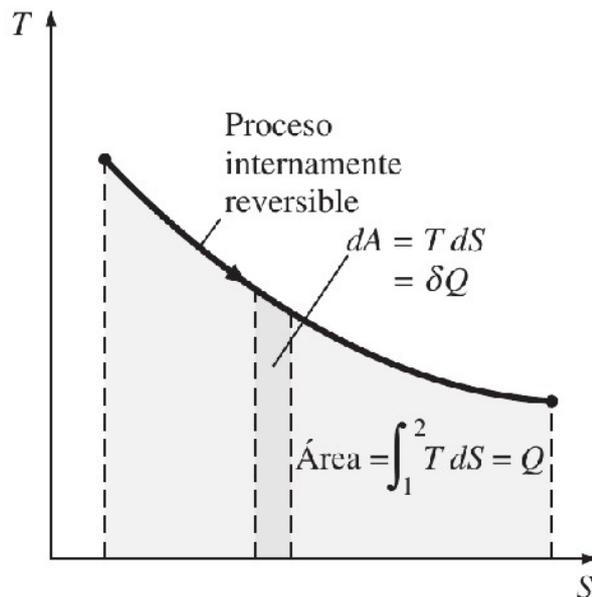
Clase 23: Relaciones Tds

- Procesos isentrópicos.
- **Diagramas de entropía.**
- Cambios de entropía y relaciones Tds .
 - Líquidos y sólidos.
 - Gases ideales.

Diagramas T-S

- Los diagramas T - s (temperatura-entropía) son **útiles** para analizar cambios de entropía.
- El **área bajo la curva** nos da el **calor transferido** en un **proceso internamente reversible**.

$$Q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T dS, \quad q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T ds.$$

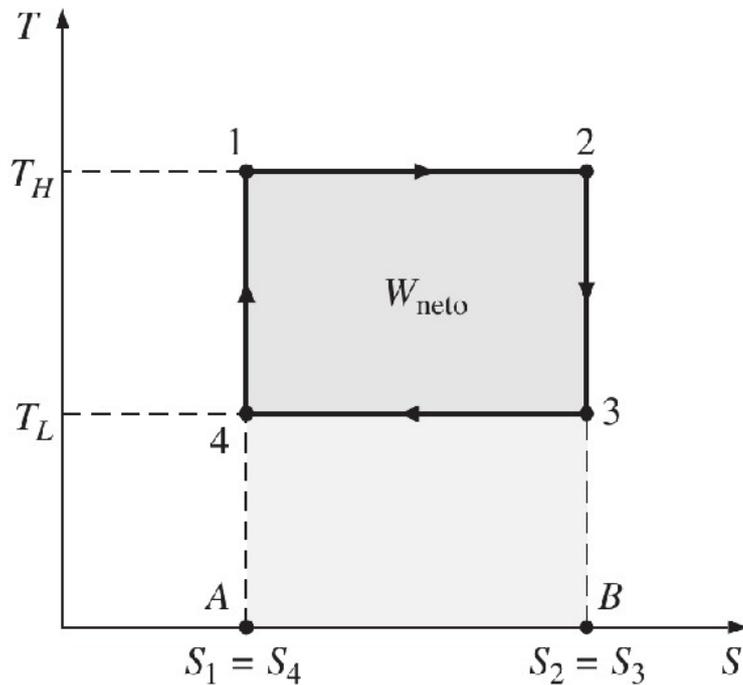
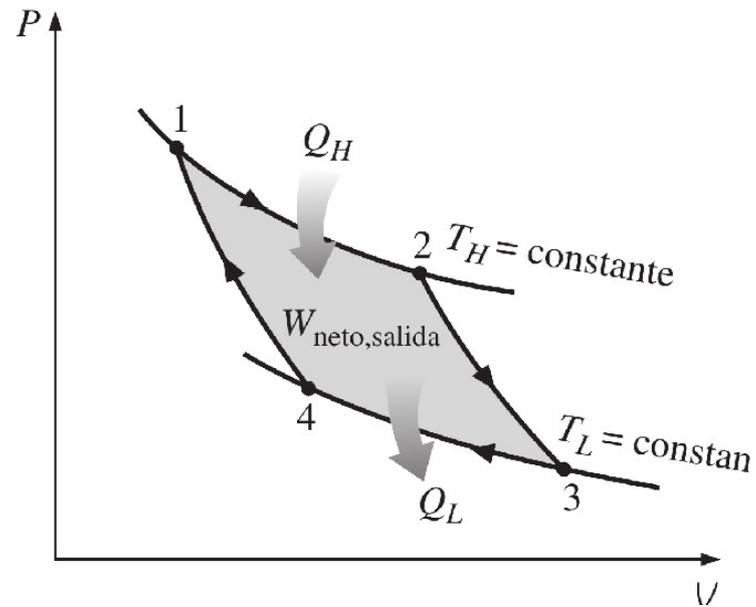


Ciclo de Carnot

- Al recordar que

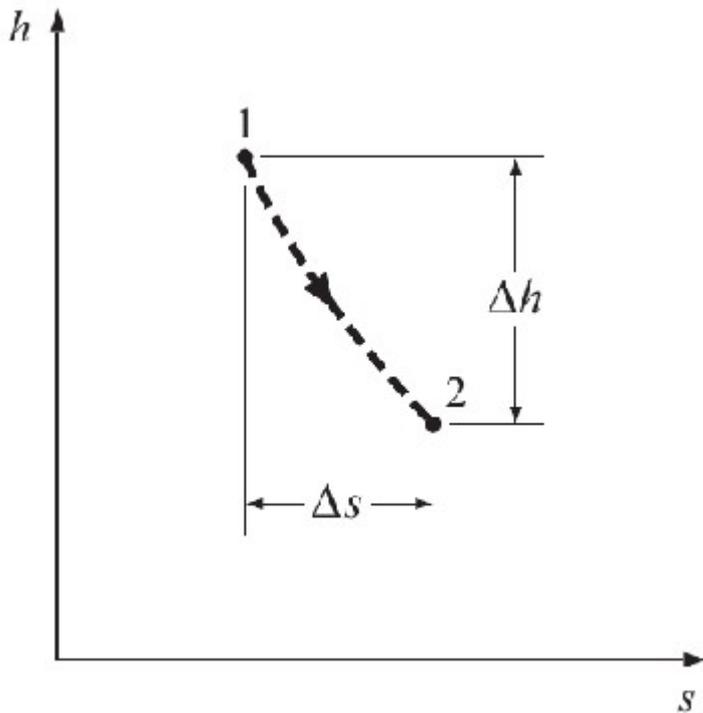
$$W_{\text{neto, salida}} = Q_H - Q_L,$$

el área en el diagram T-S también nos da el trabajo de salida.



Diagramas h - s

- Otro tipo de diagrama comunmente utilizado es el **diagrama h - s** (entalpía-entropía).
- También se conocen como **diagramas de Mollier**.



- Δh es una medida del **trabajo** de un flujo estacionario.
- Δs mide las **irreversibilidades**.

Clase 23: Relaciones *Tds*

- Procesos isentrópicos.
- Diagramas de entropía.
- **Cambios de entropía y relaciones *Tds*.**
 - Líquidos y sólidos.
 - Gases ideales.

Relaciones Tds

- Para poder integrar $(\delta Q/T)_{\text{int rev}}$ es necesario saber **cómo** δQ depende de T .
- Estas **integrales** las podemos resolver utilizando las llamadas **relaciones Tds**.
- Si consideramos un **sistema cerrado** sin energía potencial ni cinética, por **conservación de la energía** se tiene que

$$\delta Q_{\text{int rev}} - \delta W_{\text{int rev, salida}} = dU.$$

Primera ecuación Tds

- Ahora podemos utilizar que

$$\delta Q_{\text{int rev}} = TdS, \quad \delta W_{\text{int rev, salida}} = PdV.$$

- Se obtiene

$$TdS = dU + PdV,$$
$$Tds = du + Pdv.$$

- Esta ecuación es llamada la **primera ecuación Tds** o **ecuación de Gibbs**.

Segunda ecuación Tds

- Por otro lado, al utilizar que

$$h = u + P\nu \quad \longrightarrow \quad dh = du + dP\nu + P d\nu,$$

se obtiene

$$\begin{aligned} TdS &= dH - VdP, \\ Tds &= dh - \nu dP. \end{aligned}$$

- Esta ecuación es llamada la **segunda ecuación Tds** .

Relaciones Tds

- Las anteriores ecuaciones son **válidas** tanto para **procesos reversibles como irreversibles**.
- Esto es porque la **diferencia de entropía es independiente de la trayectoria**.
- Para **integrar ds** debemos resolver

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P d\nu}{T},$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{\nu dP}{T}.$$

- Sin embargo, para integrar, ahora debemos saber **cómo u , h , ν , y P dependen de la temperatura**.

Clase 23: Relaciones *Tds*

- Procesos isentrópicos.
- Diagramas de entropía.
- **Cambios de entropía y relaciones *Tds*.**
 - Líquidos y sólidos.
 - Gases ideales.

Cambio de entropía en líquidos y sólidos

- En **líquidos y sólidos** podemos asumir que $d\nu \approx 0$.
- Además, por ser sustancias **incompresibles**:

$$c_P = c_V = c \quad \longrightarrow \quad du = cdT.$$

- Entonces, el **cambio de entropía** es

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{Pd\nu}{T} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T}.}$$

- Si tomamos un **calor específico** constante **promedio** $c(T) = c_{\text{prom}}$, se obtiene

$$\boxed{\Delta s = c_{\text{prom}} \ln(T_2/T_1).}$$

Cambio de entropía en líquidos y sólidos

- La ecuación anterior es una muy buena aproximación para **sólidos y líquidos que no se expanden mucho**.
- Notar que para **procesos isentrópicos**:

$$\Delta s = c_{\text{prom}} \ln(T_2/T_1) = 0 \quad \longrightarrow \quad T_1 = T_2.$$

- Es decir, un proceso **isentrópico** en un **sólido y líquido** es, en buena aproximación, **isotérmico**.

Ejemplo 2:

- El **metano líquido** normalmente se usa en varias aplicaciones criogénicas. La **temperatura crítica** del metano es 191 °K (o 82 °C), por lo que debe **conservarse** abajo de 191 °K para mantenerlo en la fase líquida. Determine el **cambio de entropía** del metano líquido cuando se somete a un **proceso desde 110 °K y 1 MPa hasta 120 °K y 5 MPa**:
 - Usando las propiedades **tabuladas**.
 - Considerando al metano líquido como una **sustancia incompresible**.

Propiedades del metano líquido

Temp., T , K	Presión P , MPa	Densidad ρ , kg/m ³	Entalpía h , kJ/kg	Entropía s , kJ/kg · K	Calor específico, c_p , kJ/kg · K
110	0.5	425.3	208.3	4.878	3.476
	1.0	425.8	209.0	4.875	3.471
	2.0	426.6	210.5	4.867	3.460
	5.0	429.1	215.0	4.844	3.432
120	0.5	410.4	243.4	5.185	3.551
	1.0	411.0	244.1	5.180	3.543
	2.0	412.0	245.4	5.171	3.528
	5.0	415.2	249.6	5.145	3.486

Ejemplo 2:

- El **metano líquido** normalmente se usa en varias aplicaciones criogénicas. La **temperatura crítica** del metano es 191 °K (o 82 °C), por lo que debe **conservarse** abajo de 191 °K para mantenerlo en la fase líquida. Determine el **cambio de entropía** del metano líquido cuando se somete a un **proceso desde 110 °K y 1 MPa hasta 120 °K y 5 MPa**:
 - Usando las propiedades **tabuladas**.

Propiedades del metano líquido

Temp., T , K	Presión P , MPa	Densidad ρ , kg/m ³	Entalpía h , kJ/kg	Entropía s , kJ/kg · K	Calor específico, c_p , kJ/kg · K
110	0.5	425.3	208.3	4.878	3.476
	1.0	425.8	209.0	4.875	3.471
	2.0	426.6	210.5	4.867	3.460
	5.0	429.1	215.0	4.844	3.432
120	0.5	410.4	243.4	5.185	3.551
	1.0	411.0	244.1	5.180	3.543
	2.0	412.0	245.4	5.171	3.528
	5.0	415.2	249.6	5.145	3.486

El estado 1:

$$s_1 = 4.875 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

$$c_1 = 3.471 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

El estado 2:

$$s_2 = 5.145 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

$$c_2 = 3.486 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

El cambio de entropía:

$$\Delta s = s_2 - s_1$$

→

$$\Delta s = 0.270 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

Ejemplo 2:

- El **metano líquido** normalmente se usa en varias aplicaciones criogénicas. La **temperatura crítica** del metano es 191 °K (o 82 °C), por lo que debe **conservarse** abajo de 191 °K para mantenerlo en la fase líquida. Determine el **cambio de entropía** del metano líquido cuando se somete a un **proceso desde 110 °K y 1 MPa hasta 120 °K y 5 MPa**:
 - Considerando al metano líquido como una **sustancia incompresible**.

El calor específico promedio:

$$c_{\text{prom}} = \frac{c_1 + c_2}{2} = 3.4785 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

El cambio de entropía:

$$\begin{aligned}\Delta s &= c_{\text{prom}} \ln(T_2/T_1) \\ &= 3.4785 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K} \ln(120/110)\end{aligned}$$

$$\longrightarrow \boxed{\Delta s = 0.303 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}}$$

Tiene un error de aproximadamente 12%.

Propiedades del metano líquido

Temp., T , K	Presión P , MPa	Densidad ρ , kg/m ³	Entalpía h , kJ/kg	Entropía s , kJ/kg · K	Calor específico, c_p , kJ/kg · K
110	0.5	425.3	208.3	4.878	3.476
	1.0	425.8	209.0	4.875	3.471
	2.0	426.6	210.5	4.867	3.460
	5.0	429.1	215.0	4.844	3.432
120	0.5	410.4	243.4	5.185	3.551
	1.0	411.0	244.1	5.180	3.543
	2.0	412.0	245.4	5.171	3.528
	5.0	415.2	249.6	5.145	3.486

Clase 23: Relaciones *Tds*

- Procesos isentrópicos.
- Diagramas de entropía.
- **Cambios de entropía y relaciones *Tds*.**
 - Líquidos y sólidos.
 - **Gases ideales.**

Cambio de entropía en gases ideales

- En **gases ideales**, podemos utilizar que $du=c_V dT$ y que $P=RT/\nu$. Con esto, se obtiene que

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{Pd\nu}{T} \quad \longrightarrow \quad ds = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{d\nu}{\nu}.$$

- Entonces, el **cambio de entropía**

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right).$$

- Para calcular la integral es necesario conocer cómo c_V depende de T .

Cambio de entropía en gases ideales

- Por otra parte, en **gases ideales** también podemos utilizar que $dh=c_P dT$ y que $\nu=RT/P$. Con esto, se obtiene que

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{\nu dP}{T} \quad \longrightarrow \quad ds = c_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}.$$

- Entonces, el **cambio de entropía**

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_P(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right).$$

- Para calcular la integral también es necesario conocer cómo c_P depende de T .

Calor específico constante

- Si aproximamos el calor específico como un promedio constante $c_{V,\text{prom}}$ y $c_{P,\text{prom}}$:

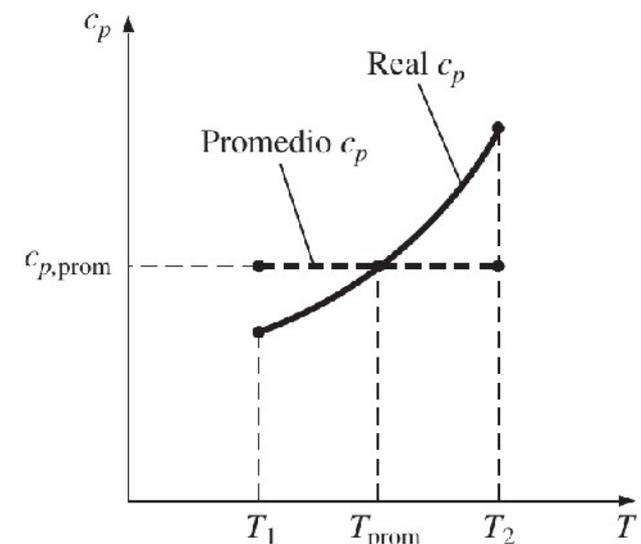
$$\Delta s = c_{V,\text{prom}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right),$$

$$\Delta s = c_{P,\text{prom}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right),$$

- En unidades de mol:

$$\Delta \bar{s} = \bar{c}_{V,\text{prom}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R_u \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right),$$

$$\Delta \bar{s} = \bar{c}_{P,\text{prom}} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R_u \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right),$$



Cambio de entropía en gases ideales

- Volviendo a la ecuación completa

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} c_P(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right).$$

- Al elegir el **cero absoluto** como **referencia**, podemos definir

$$s^\circ = \int_0^T c_P(T) \frac{dT}{T}.$$

- De esta manera, el **cambio de entropía exacto** es

$$\Delta s = \Delta s^\circ - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right),$$

$$\Delta s^\circ = s_2^\circ - s_1^\circ.$$

Cambio de entropía en gases ideales

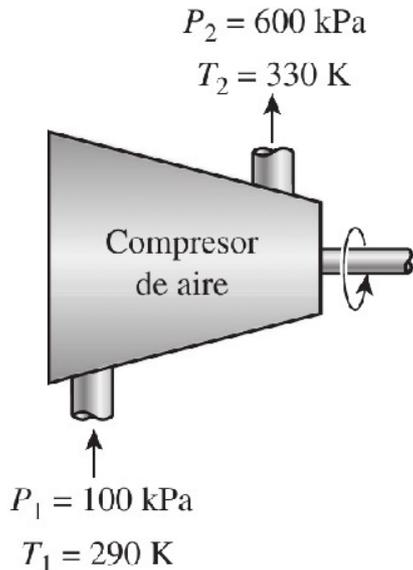
- Valores de s° se encuentran **tabulados**.

Propiedades de gas ideal del aire

T K	h kJ/kg	P_r	u kJ/kg	v_r	s° kJ/kg · K
200	199.97	0.3363	142.56	1707.0	1.29559
210	209.97	0.3987	149.69	1512.0	1.34444
220	219.97	0.4690	156.82	1346.0	1.39105
230	230.02	0.5477	164.00	1205.0	1.43557
240	240.02	0.6355	171.13	1084.0	1.47824

Ejemplo 3:

- Se **comprime aire** de un **estado inicial** de **100 kPa** y **17 °C**, hasta otro **final** de **600 kPa** y **57 °C**. Determine el **cambio de entropía** del aire durante este proceso de compresión usando
 - los valores de propiedades de la **tabla** del aire,
 - los **calores específicos promedio**.



Ejemplo 3:

- Se **comprime** aire de un **estado inicial** de **100 kPa** y **17 °C**, hasta otro **final** de **600 kPa** y **57 °C**. Determine el **cambio de entropía** del aire durante este proceso de compresión usando
 - los valores de propiedades de la **tabla** del aire,

De las tablas termodinámicas para aire a 100 kPa y 17 °C:

$$s_1^\circ = 1.66802 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

Mientras que para aire a 600 kPa y 57 °C:

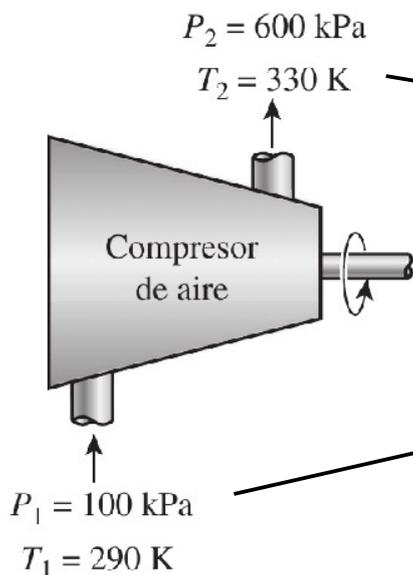
$$s_2^\circ = 1.79783 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

Utilizando que $R = 0.287 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$, se tiene que:

$$\Delta s = s_2^\circ - s_1^\circ - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta s = -0.3844 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

- Notar que este valor es exacto, ya que viene completamente de datos de tabla.



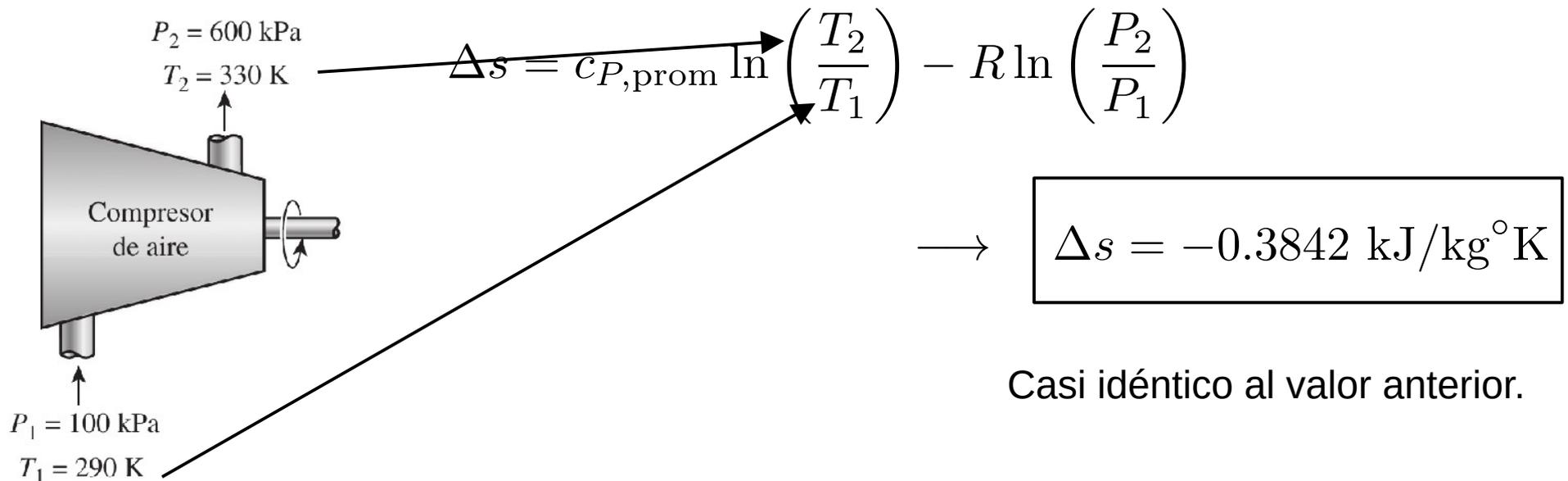
Ejemplo 3:

- Se **comprime** aire de un **estado inicial** de **100 kPa** y **17 °C**, hasta otro **final** de **600 kPa** y **57 °C**. Determine el **cambio de entropía** del aire durante este proceso de compresión usando
 - los **calores específicos promedio**.

De las tablas podemos extraer un valor de

$$c_{P,\text{prom}} = 1.006 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$$

Entonces:



Procesos isentrópicos en gases ideales

- En **procesos isentrópicos** $\Delta s=0$, si asumimos un **gas ideal** con **calor específico constante**, se obtiene

$$0 = c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \quad \longrightarrow \quad \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^{R/c_V} .$$

- Despejando los logaritmos y luego utilizando que $R=c_P-c_V$ y que $k=c_P/c_V$,

$$\boxed{\left(\frac{T_2}{T_1} \right)_{s=\text{cte}} = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \right)^{k-1} ,}$$

que corresponde a la **primera relación isentrópica de gases ideales**.

Procesos isentrópicos en gases ideales

- De manera análoga:

$$0 = c_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad \longrightarrow \quad \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_P} .$$

- Volviendo a despejar:

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)_{s=\text{cte}} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1 - \frac{1}{k}} ,$$

que corresponde a la **segunda relación isentrópica de gases ideales**.

Procesos isentrópicos en gases ideales

- Finalmente, utilizando ambas relaciones

$$\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-\frac{1}{k}}.$$

- Esta ecuación la podemos simplificar a

$$\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)_{s=\text{cte}}^k = \left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

que corresponde a la **tercera relación isentrópica de gases ideales**.

Procesos isentrópicos en gases ideales

- Las tres **relaciones isentrópicas** para **gases ideales** también las podemos escribir como:

$$T\nu^{k-1} = \text{cte.}$$

$$TP^{\frac{1}{k}-1} = \text{cte.}$$

$$P\nu^k = \text{cte.}$$

$$k = c_P/c_V$$

Procesos isentrópicos en gases ideales

- Si necesitamos utilizar **valores exactos** (sin aproximar el calor específico):

$$0 = \Delta s^\circ - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad \longrightarrow \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp(s_2^\circ / R)}{\exp(s_1^\circ / R)}.$$

- Definiendo la **presión relativa** P_r como

$$P_r = \exp(s^\circ / R),$$

se tiene que

$$\left(\frac{P_2}{P_1} \right)_{s=\text{cte}} = \frac{P_{2,r}}{P_{1,r}}.$$

Procesos isentrópicos en gases ideales

- Utilizando que $P\nu=RT$, de la ecuación anterior se puede obtener una relación para los **volúmenes específicos**:

$$\left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)_{s=\text{cte}} = \frac{\nu_{2,r}}{\nu_{1,r}},$$

donde

$$\nu_r = T/P_r,$$

es el **volumen específico relativo**.

Conclusiones

- Definimos los **procesos isentrópicos**.
- Vimos los **diagramas** con entropía.
- Vimos las **relaciones Tds** para **integrar** la entropía en un proceso.
- Próxima clase:
 - Entropía en flujos estacionarios.