



4. THERMODYNAMIC POTENTIALS AND PROPERTIES

- 4.1. Demostrar la relación de Mayer generalizada, $c_p - c_v = \nu Ta^2/k$, a partir de las definiciones de los coeficientes. Desarrollar la expresión anterior para la ecuación de estado de van der Waals a presiones bajas. ¿Qué expresión tendrían las relaciones isentrópicas para un gas de van der Waals si se pudiera aproximar la relación de Mayer generalizada por $c_p - c_v = R$?
- 4.2. Se pretende describir el comportamiento termodinámico de cierto gas mediante las ecuaciones de estado $v(T,p) = a_1 + a_2T + a_3/T + a_4T/p + a_5p/T$ y $u(T,p) = b_1 + b_2T + b_3/T + b_4T/p + b_5p/T$, siendo $a_1 \dots b_5$ constantes a determinar experimentalmente. Se pide:
- Determinar para qué valores de las constantes puede ser válido el modelo (téngase en cuenta que para $p \rightarrow 0$ se recupera el modelo de gas ideal).
 - Calcular c_p , α , κ , Z , Δh y Δs para el modelo dado suponiendo que los coeficientes impares del desarrollo dado son nulos.
 - Calcular la temperatura máxima que alcanzaría el gas al llenarse con él desde las condiciones ambientes (T_0, p_0) una botella donde previamente se ha hecho el vacío, con la hipótesis anterior.
- 4.3. Se pretende describir el comportamiento termodinámico de cierto fluido mediante la función

$$h(s, p) = Ae^{Bs} p^C + Dp$$

donde A , B , C y D son constantes a determinar experimentalmente. Se pide:

- Calcular c_p , α , κ , Z , Δh y Δs en función de T y p .
 - Si para determinar las constantes se realizasen descargas isentálpicas en un conducto de sección constante conocida, midiendo presiones, temperaturas y velocidades de entrada y salida, ¿cuántos ensayos habría que realizar?
- 4.4. Se trata del análisis teórico del diagrama $h-s$ de una sustancia pura. Se pide:
- Demostrar que las isobaras son rectas en la región bifásica.
 - Calcular la pendiente de la línea de vapor saturado a bajas presiones y compararla con la del diagrama de Mollier del agua.
 - Calcular la variación de pendiente de las isobaras a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
 - Calcular la variación de pendiente de las isotermas a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
 - ¿Cómo se calculan volúmenes específicos a partir de las isobaras?
- 4.5. Se va a hacer uso de la ecuación de van der Waals con las constantes determinadas a partir de las condiciones en el punto crítico, en lugar de por ajuste en una zona más amplia. Se pide:
- Calcular a , b y R en función de T_{cr} , p_{cr} y v_{cr} .
 - Calcular a , b y v_{cr} en función de T_{cr} , p_{cr} y R . Esto es mejor porque así la R corresponde a la de los gases ideales y porque la v_{cr} tiene gran incertidumbre experimental.
 - Expresión del factor de compresibilidad en función de las magnitudes reducidas.
 - Expresar la presión reducida en función de las otras magnitudes reducidas.

- e) Puntos en los que las isothermas son horizontales en el diagrama $Z-p$, temperatura de Boyle y comparación con la del diagrama generalizado de compresibilidad.
- f) Curva de inversión y temperatura de inversión, y comparación con la del diagrama generalizado de compresibilidad.
- g) Repetir el problema para otras ecuaciones de estado: Dietericci, Redlich-Kwong, Berthelot.

4.6. Se trata de comparar el modelo de estados correspondientes aplicado al agua, con sus propiedades reales dadas por el diagrama de Mollier. Se pide:

- a) Especificar todos los datos del agua que se van a usar para tener un modelo completo (aunque aproximado) de su comportamiento termodinámico (como sistema simple compresible) con dicho modelo.
- b) Aproximar la curva de presión de vapor del modelo de estados correspondientes mediante la ecuación $\ln p_R = K(1-1/T_R)$, determinando K por ajuste en el punto $T_R=0,75$.
- c) Calcular la temperatura de vaporización a 1 MPa con dicho modelo y comparar el resultado con los datos reales.
- d) Aproximar la curva de entalpía de vaporización en función de la temperatura que se obtendría del modelo de estados correspondientes, por la expresión $h_{1V}/RT_{cr} = A(1-T_R)^{1/3}$, determinando A por ajuste en el punto $T_R=0,75$, y compararla con la expresión lineal del modelo de sustancias perfectas.
- e) Calcular h_{1V} a 1 MPa con el modelo anterior y compararlo con el del diagrama de Mollier.
- f) Indicar cómo se calcularía el punto de máxima entalpía de la línea de saturación en el diagrama $h-s$ con dicho modelo.
- g) Calcular el punto anterior y compararlo con los datos del diagrama de Mollier.

4.7. Se trata del análisis teórico del diagrama $p-h$ de una sustancia pura. Se pide:

- a) Demostrar que las isothermas son rectas horizontales en la región bifásica.
- b) Calcular la variación de pendiente de las isentrópicas a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
- c) Calcular la variación de pendiente de las isothermas a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
- d) Calcular la variación de pendiente de las isocoras a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
- e) ¿Cómo se calculan volúmenes específicos a partir de las isentrópicas?

4.8. Se trata del análisis teórico del diagrama $T-s$ de una sustancia simple compresible. Se pide:

- a) Ecuación de las isobaras.
- b) Demostrar que las isobaras son divergentes al aumentar la temperatura.
- c) Demostrar que la pendiente de las isocoras es mayor que la de las isobaras.

4.9. Sabiendo que la densidad del agua líquida en un cierto intervalo de presiones y temperaturas puede aproximarse por:

$$\rho = \rho_0 + a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + b(p - p_0)$$

con $\rho_0=1000 \text{ kg/m}^3$, $a_0=-0,076 \text{ kg/m}^3$, $a_1=0,038 \text{ (kg/m}^3\text{)/K}$, $a_2=-0,0048 \text{ (kg/m}^3\text{)/K}$, $a_3=6 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/m}^3\text{)/K}^3$, $b=0,45 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/m}^3\text{)/Pa}$, $T_0=273 \text{ K}$ y $p_0=100 \text{ kPa}$, se pide:

- a) Calcular κ y α en los puntos (0 °C, 100 kPa) y (40 °C, 100 kPa), y donde se anula α .
- b) Calcular la velocidad del sonido, $c \equiv \sqrt{\partial p / \partial \rho}_s$.

- c) Presión que se alcanzaría en un recipiente rígido de 1 m^3 , lleno de agua a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 kPa al elevar la temperatura a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- d) Volumen que debería tener un fuelle de expansión a presión ambiente para compensar esa dilatación.

4.10. Determinar el factor de compresibilidad en el punto crítico y la temperatura de Boyle de un gas con el modelo de Redlich-Kwong substituyendo las constantes a y b en función de T_{cr} y p_{cr} .

4.11. En un dispositivo cilindro-émbolo horizontal se tiene 1 m^3 de dióxido de carbono a 260 K y 100 kPa , estando la atmósfera exterior a 288 K y 100 kPa . Además de este estado (inicial o estado 1) se van a considerar otros dos: el estado de equilibrio termomecánico con la atmósfera (estado muerto o estado 0) y el estado en que empieza la transición gas-líquido a 260 K (estado saturado o estado 2). Para la descripción del comportamiento termodinámico del gas se utilizará uno o varios de los tres modelos siguientes, según convenga:

MGI = modelo de gas ideal,

MEC = modelo de estados correspondientes, y

MvW = modelo de van der Waals con las constantes deducidas a partir del punto crítico (es decir $(p_R + 3/v_R^2)(v_R - 1/3) = 8T_R/3$).

En cualquier caso se tomará una capacidad térmica constante $c_p = 800 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para el gas a bajas presiones. Se pide:

- a) Masa de gas encerrado.
- b) Calor que recibiría la masa de gas si se atemperase a presión constante.
- c) Trabajo límite que podría extraerse en el proceso de atemperamiento a p constante.
- d) Presión en el estado de gas saturado (presión de vapor a 260 K).
- e) Volumen del gas en el punto de vapor saturado.
- f) Variación de energía interna, entalpía y entropía entre los estados 1 y 2.
- g) Trabajo aportado (desde un depósito mecánico reversible) suponiendo una compresión isoterma de 1 a 2.
- h) Trabajo mínimo necesario para pasar del estado 1 al estado 2 (y criticar la diferencia con el del apartado anterior).
- i) Expresión general del coeficiente de Joule-Thomson en función del coeficiente de compresibilidad, y valor en el estado 2.
- j) Representar esquemáticamente en un diagrama p - v (en realidad p_R - v_R) la isoterma $T=260 \text{ K}$, y en otro diagrama el potencial químico, en realidad $\mu/(RT)$, en función de $\ln p_R$ para $T=260 \text{ K}$, para los tres casos siguientes: 1) para el modelo de gas ideal (completado con el de líquido incompresible a partir del punto bifásico), 2) para el modelo de estados correspondientes, 3) para el modelo de van der Waals, dando en este último caso las expresiones explícitas $\mu(v_R)$ y $p_R(v_R)$.

4.12. Se pretende describir el comportamiento termodinámico de cierto gas mediante las ecuaciones de estado

$$Z = 1 + \frac{p_R}{T_R} \left(a - \frac{b}{T_R} \right) \quad \text{y} \quad c_p = c$$

donde a , b y c son constantes a determinar experimentalmente. Se pide:

- a) Hacer un esquema de las isotermas en el diagrama Z - p_R (representando algunas).
- b) Obtener una expresión para la pendiente de las isotermas en el diagrama Z - p_R , y estimar a y b por ajuste a los dos puntos siguientes tomados del diagrama Z - p_R de estados correspondientes $(p_R, T_R, Z) = (0,3; 2,5; 1)$ y $(p_R, T_R, Z) = (0,3; 1; 0,89)$.

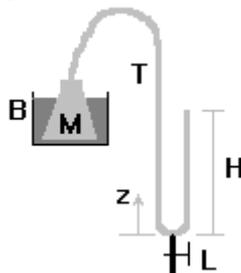
- c) Dar expresiones generales para v , α , κ , Δh y Δs en función de $Z(p, T)$ y $c_p(T, p \rightarrow 0)$.
- d) Obtener expresiones para las correcciones por compresibilidad con el modelo dado, particularizando para los puntos $(p_R, T_R) = (0,3; 2,5)$ y $(p_R, T_R) = (0,3; 1)$, comparándolos con los valores que se obtienen por el método de estados correspondientes.

4.13. Se trata de un análisis del diagrama $p-h$ del nitrógeno, supuesto conocido. Se pide:

- a) Anotar los valores de la entalpía, entropía y densidad en el estado ($T=150$ K, $p=1$ MPa) de dicho diagrama.
- b) Suponiendo que sólo estuviese dibujada la familia de las isentrópicas, calcular a partir de ella la temperatura y la densidad en dicho estado.
- c) Idem, calcular c_p y μ_{JT} .
- d) Idem, relacionar μ_{JT} con la pendiente de las isothermas en dicho diagrama.

4.14. A un matraz M de 250 cm³ se halla conectado un tubo T de 5 mm de diámetro interior y 1 m de longitud total, dispuesto según indica la figura, donde se muestra también una llave de paso L conectada en la parte más baja del tubo, a $H=35$ cm de la salida, y que permite introducir o extraer agua para usarla como líquido manométrico. Inicialmente todo está en equilibrio y se introduce cuidadosamente 5 cm³ de agua. Se pide:

- a) Calcular la masa de aire encerrado (matraz más tubo), la longitud de tubo ocupada por el agua y la posición relativa de los meniscos, z_1 y z_2 .
- b) Calcular el coeficiente de compresibilidad a partir del resultado anterior.
- c) Posteriormente se introduce el matraz en un baño térmico a 5 °C por encima de la temperatura ambiente. Determinar el estado de equilibrio final.
- d) Manteniendo el matraz en el baño térmico a 5 °C por encima de la temperatura ambiente, se introduce agua por L hasta que el nivel de la izquierda vuelve a su situación anterior. Determinar el estado de equilibrio final.
- e) Calcular el coeficiente piezotérmico y el de dilatación a partir de los resultados anteriores



4.15. Se trata de calcular ciertas propiedades termodinámicas del dióxido de carbono a 3 MPa y 300 K a partir de dos fuentes de datos: su diagrama $p-h$, y el modelo de estados correspondientes (MEC). Se pide:

- a) Calcular la densidad.
- b) Calcular la presión de vapor a esa temperatura y la temperatura de vaporización a esa presión.
- c) Calcular la capacidad térmica a presión constante y los coeficientes de dilatación, de compresibilidad y de Joule-Thomson.
- d) Calcular la variación de energía interna, entalpía, entropía y función de Gibbs respecto al estado de $0,4$ MPa y 300 K.

4.16. Se trata de comparar el cálculo de entropías del vapor de agua por el método de sustancias caloríficamente perfectas (datos: $T_{fusión}$, T_{eb} , $h_{lv, Teb}$, $c_{p, liq}$, $c_{p, vap}$, M) con los datos de las tablas o gráficos. En particular, tomando como referencia el estado líquido en el punto triple, se pide:

- a) Determinar la presión en el estado de referencia aproximándola a la presión de vapor a la temperatura de fusión, y compararla con el valor tabulado.
- b) Determinar la entalpía de vaporización en el punto triple, a partir de los datos, y compararla con el valor tabulado.
- c) Calcular la entropía del vapor en el estado triple directamente a partir de la del líquido en el estado triple y compararla con el valor tabulado.
- d) Calcular la entropía del vapor en el estado triple a partir de la del líquido en el estado triple siguiendo un camino con cambio de fase a presión ambiente.
- 4.17. En un dispositivo cilindro-émbolo se tiene inicialmente una cierta cantidad de fluido refrigerante R-134a, a presión y temperatura ambiente (0,1 MPa y 15° C). A partir de un cierto instante se comprime rápidamente la sustancia hasta reducir su volumen a la décima parte del inicial, se ancla el émbolo y se deja evolucionar. Se pide:
- a) ¿Es apropiado el modelo de gas ideal para el estado inicial?
- b) Calcular el estado tras la compresión, con dicho modelo. ¿Es apropiado el modelo de gas ideal para ese otro estado?.
- c) Calcular el trabajo específico necesario para el movimiento del émbolo y el que recibe la sustancia.
- d) Representar esquemáticamente la evolución en el diagrama $p-h$.
- e) Calcular el estado termodinámico en el que aparecería mezcla bifásica.
- 4.18. Se trata de estudiar la dilatación longitudinal de dos varillas de la misma sección soldadas a tope, una de ellas de aluminio de coeficiente de dilatación $\alpha_1=23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y longitud inicial L_1 y la otra de titanio con $\alpha_2=8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y longitud inicial L_2 , tal que medido en condiciones de laboratorio a $T_0=293 \text{ K}$, $L_1+L_2=0,1 \text{ m}$. En condiciones de trabajo el extremo libre del aluminio va a estar a $T_1=100 \text{ K}$ y el del titanio a $T_2=250 \text{ K}$, transmitiéndose calor en régimen estacionario. En función de la fracción de aluminio $a=L_1/(L_1+L_2)$, se pide:
- a) Determinar el perfil de temperaturas en condiciones de trabajo.
- b) Determinar la dilatación lineal del conjunto.
- c) Determinar el valor de a que daría la misma dilatación que si las dos fueran de aluminio.
- 4.19. Considérese el diagrama $p-h$ del nitrógeno. Como la escala de las ordenadas es logarítmica, considérese la variable auxiliar $y=\ln(p/p_0)$ con $p_0=100 \text{ kPa}$. Se pide:
- a) Estimar gráficamente la pendiente de la curva de vapor saturado a 100 kPa (dy/dh).
- b) Estimar la temperatura de ebullición del nitrógeno por varios procedimientos (gráfico $p-h$, tabla, ecuación de Clapeyron, correlación de Antoine, correlación de Guggenheim de estados correspondientes y gráfico de compresibilidad generalizado).
- c) Determinar analíticamente la pendiente de la curva de vapor saturado a presiones bajas a partir de los datos del nitrógeno como gas perfecto y como líquido perfecto, y la entalpía de cambio de fase (sin usar el diagrama $p-h$).
- d) Indicar en que región del diagrama $p-h$ sería aplicable el modelo de potencial de Gibbs $g(T,p)=g_0+AT-BT\ln(T)-CT\ln(CT/p)$, indicando cómo se determinarían las constantes.
- 4.20. En un libro se han encontrado los siguientes datos del mercurio: $M=0,201 \text{ kg/mol}$, $\rho=13560 \text{ kg/m}^3$, $T_b=635 \text{ K}$, $\ln p_v=41,5-106600/(T+2250)$, $p=RT/v-(T/v^2)\exp(10,3338-0,03121/T-2,0795\ln T)$. Se pide:
- a) Identificar qué datos se mencionan y qué datos adicionales serían necesarios para tener un modelo termodinámico completo?

- b) La expresión dada para la presión de vapor parece que no pasa por el punto de ebullición normal. Tal vez las unidades usadas no sean el pascal y el kelvin; a veces se usa el kPa o el °C. Comprobadlo y calcular la presión de vapor a temperatura ambiente para conocer el grado de vacío en un barómetro de mercurio.
- c) ¿A qué tiende la ecuación de estado dada para valores bajos de la presión? ¿Qué problema plantea utilizar la expresión dada?
- d) Calcular el diámetro necesario de un depósito esférico para contener una tonelada de mercurio a 1000 K y 5 MPa (y tratar de estimar su espesor para un acero con un esfuerzo último de 300 MPa planteando el equilibrio de fuerzas axiales en una semiesfera).

4.21. Considérese la siguiente ecuación de estado para el agua:

$$\rho = \rho_0 + \sum_{i=0}^3 a_i (T - T_0)^i + b(p - p_0)$$

con $\rho_0=1000 \text{ kg/m}^3$, $a_0=-0.076 \text{ kg/m}^3$, $a_1=0.038 \text{ (kg/m}^3\text{)/K}$, $a_2=-0.0048 \text{ (kg/m}^3\text{)/K}^2$, $a_3=6 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/m}^3\text{)/K}^3$, $b=0.45 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/m}^3\text{)/Pa}$, $T_0=273 \text{ K}$ y $p_0=100 \text{ kPa}$. Se pide:

- a) ¿Qué datos adicionales serían necesarios para tener un modelo termodinámico completo?
- b) Determinar el valor máximo de la densidad del agua de mar a 10 km de profundidad aplicando el modelo anterior, comentando las deficiencias.
- c) Determinar $\partial T / \partial p|_s$ a 0 °C y 100 kPa y explicar su significado físico.
- d) Determinar la velocidad del sonido $c = \sqrt{\partial p / \partial \rho|_s}$.
- e) ¿A qué profundidad se alcanzaría la presión crítica?

4.22. Se quiere estudiar el siguiente modelo termodinámico para el comportamiento de una cierta sustancia pura:

$$f(T, v) = \frac{a}{b} \ln \frac{v-b}{v} - RT \ln(v-b) - cT(\ln T - 1) - dT^2 - e$$

donde a , b , c , d y e son constantes a determinar empíricamente, y v , R y T las variables usuales. Se pide:

- a) Qué función ha de ser $f(T, v)$ para que constituya un potencial termodinámico (qué relación ha de tener con la energía y la entropía).
- b) Determinar la ecuación de estado térmica.
- c) Determinar bajo qué condiciones se ajusta el modelo propuesto al modelo de gas ideal.
- d) Determinar las capacidades térmicas a volumen constante y a presión constante (en función de los datos).
- e) Indicar el sentido físico de las constantes del modelo (qué indican, cómo influyen, etc.).

4.23. Se propone el modelo siguiente para describir el comportamiento termodinámico de una cierta sustancia: $v(T, p) = T(AT + B/p)$, $c_p(T, p) = C + DT + ETp$, con A , B , C , D y E constantes propias a determinar experimentalmente. Se pide:

- a) Determinar si dicho modelo puede ser coherente (i.e. admite todas esas constantes independientes).
- b) Determinar $c_v(T, p)$, en función de las constantes.
- c) Coeficiente de Joule-Thomson.
- d) Variaciones de entropía.

- 4.24. Se quiere expulsar 10 toneladas de agua de lastre de un submarino a 100 m de profundidad, disponiendo de un depósito rígido con aire a 15 MPa, según se esquematiza en la figura. Se pide:
- Determinar el trabajo necesario y la cantidad de aire para conseguirlo.
 - Volumen mínimo del depósito de aire.
 - Exergía del aire anterior respecto al aire atmosférico.
 - Considérese que la descarga es rápida y determínese la expresión general para la variación de la temperatura con la presión en un proceso isentrópico, particularizándolo al caso del aire y del agua.

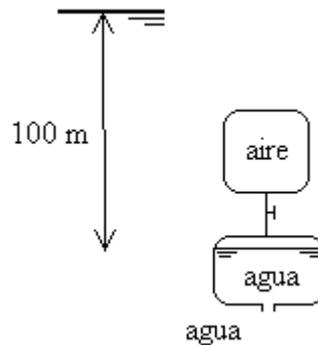


Fig. 1. Expulsión de agua de lastre con aire comprimido.

- 4.25. Dentro de las acciones contra el cambio climático, una de las propuestas contra el calentamiento global por efecto invernadero es la de quitar dióxido de carbono de la atmósfera y almacenarlo en las profundidades marinas. En las tablas adjuntas se resumen algunos datos de interés al respecto. Se pide:
- Estimar la subida del nivel medio del mar por la dilatación térmica debida a un incremento medio de temperatura (para los valores numéricos puede considerarse una profundidad media de 3 km, una temperatura media del agua de 8 °C, y un incremento de 0,5 °C en el siglo XX).
 - Determinar el coeficiente de expansión térmica isobárico del dióxido de carbono a partir de los valores de la tabla.
 - Estimar a qué profundidad del mar habría que depositar el dióxido de carbono para que no tuviese flotabilidad.

Tabla 1. Datos del agua de mar.

T [°C]	0	10	20
Densidad, ρ [kg/m ³]	1028	1027	1025
Velocidad del sonido, $c = \sqrt{\partial p / \partial \rho}$ [m/s]	1450	1490	1520

Tabla 2. Datos del dióxido de carbono (a la presión de saturación).

T [°C]	-56	-23	-3	7	17	27	31
Densidad, ρ [kg/m ³]	1180	1050	950	880	800	680	470
Velocidad del sonido, $c = \sqrt{\partial p / \partial \rho}$ [m/s]	1030	730	550	460	360	250	0

- 4.26. En una publicación se han encontrado para la presión de vapor de una sustancia pura sobre su líquido y sobre su sólido las expresiones siguientes: $\ln p_{\text{vap}} = 19,49 - 3060/T$ y $\ln p_{\text{subl}} = 23,03 - 3754/T$, con p en mmHg y T en K. Se pide:
- En que estado fásico se encontrará esa sustancia en condiciones ambiente.
 - Determinar su punto triple ¿Puede determinarse el punto crítico?
 - Determinar la entalpía de ebullición.

- d) Determinar la entalpía de sublimación y la de fusión.
- e) ¿De qué sustancia puede tratarse?
- 4.27. En una publicación se citan las propiedades siguientes del etilenglicol (1,2-ethanodiol, $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; las mezclas etilenglicol/agua son los anticongelantes usuales): fusión a $T_m = -13$ °C, ebullición a $T_b = 198$ °C, presión de vapor $p_v(20$ °C) = 7 Pa, con una variación de 0,23 °C/kPa, y 800 kJ/kg de entalpía de ebullición. Se pide:
- Comparar el dato de la presión de vapor con los valores deducidos de la ecuación de Clapeyron y de la de Antoine.
 - Comparar el dato de la variación de la presión de vapor con la temperatura, con los valores deducidos de la ecuación de Clapeyron y de la de Antoine.
 - Indicar el signo de la curvatura de la línea de presión de vapor en los diagramas p - T y $\ln(p)$ - T y hacer un esquema de cada diagrama).
 - Determinar el punto triple del glicol.
- 4.28. Se dispone de un termómetro de alcohol con una masa total de 25 g, conteniendo 0,5 g de etanol, con graduaciones de 5 °C cada centímetro desde -10 °C hasta 110 °C. Se pide
- Indicar por qué conviene que el capilar de un termómetro de dilatación de líquido sea fino, y el tamaño más apropiado del bulbo. ¿Cómo es que puede medir un termómetro de alcohol más allá de su punto de ebullición?
 - Relacionar la sensibilidad del termómetro con la masa de alcohol y el diámetro del capilar, determinando éste.
 - Calcular la temperatura que alcanzaría ese termómetro al sumergirlo en una probeta con 100 cm³ de agua a 90 °C.
- 4.29. En un recipiente rígido de 10 litros hay amoníaco puro a 100 °C y 1 MPa. Se pide:
- Esquematizar el diagrama p - T de las fases del amoníaco, indicando los valores representativos.
 - Determinar la curva de presión de vapor ajustando la expresión $p_v(T) = A \exp(BT)$ en el punto de ebullición normal y en el punto crítico (i.e. calcular A y B). ¿Qué relación tiene con la ecuación de Clapeyron?
 - Determinar la masa de amoníaco encerrada con ayuda del gráfico del amoníaco, y compararla con la que daría el modelo de gas ideal.
 - Estado final interior cuando el recipiente se introduce en un baño de hielo a 0 °C.
 - Calor evacuado en el proceso anterior.
 - De las familias de curvas que aparecen en el diagrama p - h sólo una de ellas bastaría para obtener las otras; ¿cuál de ellas? ¿Cómo se obtendrían las densidades en función de la familia anterior?
- 4.30. Se quiere pasar 100 kg/s de metano desde -161 °C hasta 15 °C, a presión constante de 8 MPa, en un cambiador de calor usando agua de mar a 20 °C. Se pide:
- Representar de la evolución del metano en los diagramas T - s y p - h .
 - Determinar los estados reducidos (modelo de estados correspondientes), y los correspondientes factores de compresibilidad y correcciones entálpicas.
 - Calcular el calor a intercambiar.
 - Estimar el gasto de agua necesario.
- 4.31. En un recipiente metálico de 1 litro de capacidad se tiene dióxido de carbono inicialmente a 20 °C y 3 MPa, el cual se introduce en un baño de hielo a 0 °C. Se pide:

- a) Determinar la cantidad de sustancia inicial, indicando el método seguido y la incertidumbre estimada.
- b) Determinar el estado final.
- c) Determinar las variaciones de energía interna, entalpía y entropía entre ambos estados.
- d) Calor intercambiado.
- e) Indicar el proceso que sufriría el fluido interior si ocurriera un escape rápido de CO₂.
- f) Representar en los diagramas $T-s$ y $p-h$ la evolución.

4.32. Supóngase que se desea estudiar los cambios de fase de una sustancia pura a partir resultados experimentales de la medida de la presión de vapor a varias temperaturas, para cada fase, como los que se presentan en la tabla adjunta para el agua. Con estos datos, se desea calcular:

- a) La temperatura y presión del punto triple.
- b) La entalpía de vaporización.
- c) La entalpía de sublimación.
- d) La entalpía de fusión.
- e) La temperatura de ebullición estándar.

Estado	T [°C]	p_v [mmHg]
Líquido-vapor	4	6,20
Líquido-vapor	2	5,42
Sólido-vapor	-2	3,99
Sólido-vapor	-4	3,32

4.33. Calcular el volumen ocupado por 1 kg de gas natural (supóngase metano puro) que está a 3.2 MPa y tiene una fracción másica de vapor del 25%.

4.34. Se quiere llenar un depósito de 1 m³ con n-butano líquido, debiendo dejar por seguridad un volumen de gas del 20% a la temperatura máxima de operación, que es de 50 °C. Se pide:

- a) Estado termodinámico a 15 °C, si se ha llenado al máximo antedicho (20% libre a 50 °C).
- b) Estimar la densidad en el punto crítico del n-butano con el modelo de estados correspondientes.
- c) Determinar la relación de densidades a 15 °C y a 50 °C con el siguiente modelo de estados correspondientes para la densidad reducida de los líquidos en saturación, $\rho_R = 1/Z_{cr}^{(1-TR)^{2/7}}$.

4.35. Se tiene un anillo de aluminio de 50,2 mm de diámetro interior y un eje de acero de 50,3 mm de diámetro, todo ello a 20 °C. Se pide:

- a) Cuánto habrá que calentar el anillo para que entre el eje.
- b) Cuánto habrá que calentar/enfriar el conjunto ya zunchado para que quede libre el eje.

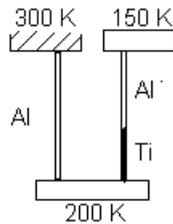
4.36. Se trata del estudio de la dilatación térmica de las vías del tren. Considérese una vía férrea construida con raíles de 15 m de longitud. Se pide:

- a) Holgura que hay que dejar para que no se toquen en verano (35 °C) si se montan a 20 °C, y holgura que habría en invierno (-5 °C)
- b) Si se montan a tope a 20 °C. ¿Qué pasaría en invierno y en verano? ¿Y si al montarlos se soldaran?

4.37. Se trata de estudiar la dilatación longitudinal de dos varillas, una de ellas de aluminio y la otra compuesta de una parte de aluminio y otra de titanio según se indica en la figura. Las varillas sujetan un elemento sensor que debe trabajar a 150 K y un elemento electrónico preamplificador

que estará a 200 K, apoyándose el conjunto en un soporte que estará a 300 K. En condiciones de laboratorio a $T_0=293$ K ambas varillas miden $L=0,100\pm 5\cdot 10^{-6}$ m. Supóngase que los coeficientes de dilatación lineal pueden suponerse constantes y de valor $\alpha_1=23\cdot 10^{-6}$ K⁻¹ para el aluminio y $\alpha_2=8,5\cdot 10^{-6}$ K⁻¹ para el titanio. Se desea determinar, en función de la fracción de titanio, a :

- Los perfiles de temperaturas en condiciones de trabajo, suponiendo despreciables las resistencias térmicas de contacto.
- La dilatación lineal de cada varilla en las condiciones de trabajo, respecto al laboratorio.
- La fracción a de titanio que consiga que el desplazamiento del sensor respecto al soporte sea menor de $10\cdot 10^{-6}$ m. Con esto se garantizaría que el ajuste fino de la distancia de enfoque entre la óptica (montada en el soporte) y el sensor (de imagen), realizado en condiciones de laboratorio, sea aplicable también a las condiciones de trabajo.



- 4.38. En un matraz de cuarzo, comunicado con el exterior por un tubo capilar de 2 mm de diámetro interior, se ha dispuesto 0,500 kg de agua pesada pura (óxido de deuterio, D₂O), quedando completamente lleno el matraz y hasta una cierta cota el tubo capilar, en condiciones controladas de 20 °C, lo que corresponde según la curva de calibración a un volumen de agua destilada de 453 mL. Sabiendo que cuando se pone todo a 10 °C el menisco desciende 97 mm, y que cuando se pone a 5 °C (el agua pesada congela a 3,8 °C) el menisco desciende sólo 63 mm (respecto a la cota inicial), se pide:
- Determinar un valor típico para la densidad del agua pesada.
 - Establecer un modelo representativo para la densidad en función de la temperatura, indicando las características más sobresalientes.
 - Determinar los coeficientes de dilatación a las temperaturas de los ensayos.
- 4.39. Se tiene un depósito de 4 litros conteniendo 2 kg de CO₂ a 260 K. Se pide:
- Densidades de las fases coexistentes y fracción volumétrica de vapor (con ayuda de diagrama de propiedades, o tablas).
 - Determinar las densidades de ambas fases con el modelo de estados correspondientes.
 - Determinar la entalpía de vaporización en esas condiciones con el modelo de estados correspondientes.
 - Estado interior que se alcanzaría si se dejase atemperar en un ambiente a 35 °C (con ayuda de diagrama).
 - Resolver el apartado anterior con el modelo de estados correspondientes.
- 4.40. Se desea saber cuánto desciende el punto medio de un cable de acero colgante entre apoyos separados 500 m, debido a la dilatación desde el invierno al verano, en función de la flecha en invierno, z_0 , y el valor numérico para $z_0=5$ m y $\Delta T=30$ °C.
- 4.41. Se tienen dos botellas de 5 litros conteniendo respectivamente metano y etano a temperatura ambiente (unos 20 °C), indicando sus manómetros 15 MPa y 3,6 MPa, respectivamente, se pide:

- a) Estimar la masa contenida en cada caso, indicando la incertidumbre esperada (teniendo en cuenta la incertidumbre en los datos).
- b) Hacer un esquema en un diagrama $p-h$ de la evolución que supondría pasar de 20 °C a 40 °C.
- c) Determinar los nuevos estados termodinámicos a 40 °C.

4.42. Dentro de un recipiente de 1 m³ hay 30 kg de un fluido de masa molar 0,042 kg/mol, en equilibrio líquido-vapor a 460 kPa y 270 K, Sabiendo que tiene el punto crítico a 360 K y 4,6 MPa, se pide:

- a) Fracciones másica y volumétrica de vapor.
- b) Calor necesario para vaporizar la parte líquida a presión constante.
- c) ¿Qué pasaría si se calienta a volumen constante?

4.43. En un depósito rígido de 1 m³ hay vapor de agua, inicialmente a 400 °C y 10 MPa, que se está enfriando. Se pide

- a) Masa de vapor encerrada.
- b) Temperatura a la que empezará a condensar agua.
- c) Calor desprendido entre los dos instantes mencionados.
- d) Estado final a 20 °C.

4.44. Un depósito de 10 m³ contiene propileno a 50 °C y 2 MPa. Se pide

- a) Masa encerrada.
- b) Estado termodinámico si se deja atemperar en un ambiente a 15 °C.
- c) Calor desprendido entre los dos instantes mencionados.

4.45. El manómetro de un depósito rígido de 10 litros de CO₂ refrigerado marca 1,7 MPa. Sabiendo que la carga es de 2,5 kg, se pide:

- a) Temperatura interior, y fracciones másica y volumétrica de vapor.
- b) Factores de compresibilidad, Z , de la fase vapor y de la fase líquida, según el modelo de estados correspondientes.
- c) Estado interior que se alcanzaría si se deja atemperar el depósito en un ambiente a 35 °C.
- d) Calor intercambiado con el gas en el atemperamiento.

4.46. Se quiere usar el siguiente modelo termodinámico:

$$v = \frac{RT}{p} \left[1 + a + \left(\frac{b}{T} \right)^n \right] \Leftrightarrow Z = 1 + a + \left(\frac{b}{T} \right)^n, \quad c_p(T, p_0) = c + d(T - T_0)$$

con $a=2.41 \cdot 10^{-3}$ m³/kg, $b=22.1$ m³/(kg·K), $n=1.6$, $c=638$ J/(kg·K), $d=0.43$ J/(kg·K²), $p_0=100$ kPa y $T_0=298$ K, para modelizar el comportamiento del SO₂ en el siguiente problema. Dentro de un cilindro vertical de 0,3 m de diámetro, un émbolo de 45 kg separa dos volúmenes iguales, el superior contiene aire a 105 kPa, y el inferior 0,1 kg de SO₂. Inicialmente, todo está a 25 °C. Entonces, se pone en contacto la base inferior con una fuente térmica a 600 K. Suponiendo que todas las demás superficies (incluyendo las del pistón) son adiabáticas, se pide:

- a) Volumen de SO₂ inicial.
- b) Masa de aire atrapado.
- c) Temperatura del aire en el nuevo equilibrio.
- d) Trabajo recibido por el aire atrapado.

- e) Calor recibido por el SO_2 .
- f) Generación de entropía en el proceso.

4.47. Un depósito rígido de 100 litros contiene metano, inicialmente a 0,9 MPa y $-110\text{ }^\circ\text{C}$, y se deja atemperar en un ambiente a 90 kPa y $15\text{ }^\circ\text{C}$. Se pide:

- a) Masa de gas encerrada.
- b) Presión final.
- c) Calor intercambiado.
- d) Entropía generada en el proceso.