



## CAPÍTULO 4. POTENCIALES Y MODELOS

Potenciales termodinámicos.....	1
Ecuaciones de estado .....	3
Coeficientes termodinámicos .....	4
Capacidades térmicas .....	4
Expansión térmica.....	5
Compresibilidad.....	6
Factor de compresibilidad .....	8
Coeficiente de Joule-Thomson.....	9
Relaciones generales para sustancias puras .....	9
Modelos termodinámicos de sustancias sin cambio de composición .....	11
Modelo de sólido o líquido perfecto (MLP) .....	11
Modelo de sólido o líquido linealmente dilatable (MLD) .....	11
Modelo de gas perfecto (MGP).....	12
Modelo de van der Waals (MVW).....	12
Resumen.....	14
Cuestiones .....	14
Problemas.....	14
Experimentos .....	18

En este capítulo se van a estudiar las relaciones generales entre las muchas variables de interés en los sistemas termodinámicos, completándose con ello el formalismo de la termodinámica, pasando en los capítulos siguientes al estudio de las aplicaciones, primero con sustancias puras (y en particular con cambios de fase), y después con mezclas.

Puede surgir una pregunta previa: ¿por qué introducir tantas variables termodinámicas, y, si hay relaciones generales entre ellas, de qué sirven? La respuesta es que se introducen nuevas variables termodinámicas para simplificar el análisis (e.g. como aparece con tanta frecuencia el conjunto  $U+pV$ , se define la nueva variable  $H=U+pV$ ). Las relaciones generales permiten ahorrar esfuerzo en recopilar datos de propiedades (e.g. la entalpía de vaporización está ligada a la variación de la presión de vapor con la temperatura).

### POTENCIALES TERMODINÁMICOS

En general, las funciones potenciales en física son parámetros escalares de los cuales se pueden obtener por derivación todas las propiedades de interés del sistema. Normalmente están relacionados con el trabajo necesario para llevar un cierto sistema desde un estado de referencia hasta el estado considerado (energía potencial, que puede luego liberarse para producir trabajo). Así, el potencial gravitatorio verifica  $\vec{F} = \nabla(mgz)$ , el potencial electrostático  $\vec{E} = -\nabla(V)$ , y los potenciales termodinámicos algo parecido (e.g.  $T=\partial U/\partial S$ ,  $p=-\partial U/\partial V$ ); el potencial de velocidades en mecánica de fluidos, cuando existe (i.e. para flujos irrotacionales), da por derivación el campo de velocidades. En el siglo XIX se pensaba que todas las fuerzas físicas derivaban de funciones potenciales que verificaban la ecuación de Laplace, por lo que a veces se llaman funciones potenciales a las que verifican dicha ecuación.

En termodinámica, aunque se pueden definir muchos otros potenciales, los más comunes son  $S(U, V, n_i)$ ,  $U(S, V, n_i)$ ,  $H(S, p, n_i)$ , ya introducidos en el capítulo anterior, y  $A(T, V, n_i)$  y  $G(T, p, n_i)$  que introduciremos ahora. Bajo ciertas restricciones, estos potenciales coinciden con el trabajo mínimo necesario (o el trabajo máximo obtenible), i.e. con la exergía. Hay que hacer notar que las funciones  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  sólo son potenciales termodinámicos si están dados en sus variables propias, que son precisamente las que han de mantenerse constantes para que la variación del potencial coincida con la exergía del sistema, y que son las que aparecen como variables independientes en sus formas diferenciales, i.e.  $dS=(1/T)dU+(p/T)dV-\sum(\mu_i/T)dn_i$ ,  $dU=TdS-pdV+\sum\mu_i dn_i$ ,  $dH=TdS+Vdp+\sum\mu_i dn_i$  (obtenida de la anterior con  $H\equiv U+pV$ ), y ahora, definiendo  $A\equiv U-TS$ , llamado potencial de Helmholtz, y  $G\equiv H-TS$ , llamado potencial de Gibbs,  $dA=-SdT-pdV+\sum\mu_i dn_i$  y  $dG=-SdT+Vdp+\sum\mu_i dn_i$ . Este último, es el más utilizado, pues sus variables propias, la temperatura y la presión, son las que se mantienen constantes en un proceso en equilibrio inicial y final con la atmósfera terrestre (i.e. un entorno infinito a  $T_0$  y  $p_0$ ).

$$\boxed{\text{Potencial de Gibbs} \quad G(T, p, n_i) \equiv U + pV - TS = H - TS = \sum \mu_i n_i, \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i} \quad (4.1)$$

donde se ha tenido en cuenta la ecuación de Euler (3.16),  $U=TS-pV+\sum\mu_i n_i$ . En resumen, los potenciales termodinámicos se van a usar para:

- Contener toda la información del comportamiento termodinámico macroscópico del sistema (e.g. densidades, velocidad del sonido en el medio, presión de vapor...).
- Predecir el estado final de equilibrio del sistema al liberarse alguna partición interna (el sistema evoluciona hasta minimizar el potencial cuyas variables propias coincidan con las condiciones impuestas).

Ejercicio 4.1. 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:

- 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).
- Determinar la relación  $p=p(T, v)$ .
- Determinar bajo qué condiciones se ajusta el modelo propuesto al modelo de gas ideal.

Solución. Al ser un modelo completo en las variables  $(T, v)$  ha de ser el potencial de Helmholtz:  $A=U-TS$  (antiguamente se usaba la letra  $F$  en vez de la  $A$ ). Su forma diferencial total,  $dA=-SdT-pdV$ , enseña que  $p=-\partial A/\partial V|_T$ , y por tanto:

$$p = \left. \frac{-\partial f}{\partial c} \right|_T = \frac{-a}{v(v-b)} + \frac{RT}{v-b}$$

A presiones bajas ( $v \rightarrow \infty$ ),  $p \rightarrow RT/v$  para cualquier valor de las constantes, coincidiendo con la ecuación de los gases ideales.

En cuanto a la información del comportamiento termodinámico del sistema, en lugar de usar un potencial termodinámico, pueden usarse un conjunto completo de sus derivadas parciales, como se ve a continuación.

## ECUACIONES DE ESTADO

Una ecuación de estado es una ligadura entre variables de estado, i.e. una relación constitutiva de la materia en estado de equilibrio (para la evolución temporal hay otras relaciones constitutivas de transporte). El conjunto de las derivadas parciales de un potencial termodinámico respecto a sus variables propias, constituye un conjunto de ecuaciones de estado completo, porque contienen la misma información que el potencial de partida (la constante de integración es irrelevante en los potenciales, que sólo se definen como incrementos). Sin embargo, debido a que las derivadas parciales están relacionadas entre sí por la igualdad de las derivadas segundas cruzadas, basta retener una ecuación de estado como principal, más una parte de la información contenida en las otras. La ecuación de estado por antonomasia es la relación  $f(v, T, p) = 0$ , i.e. la ecuación que da el volumen (específico, para que sea variable intensiva) en función de la temperatura y la presión.

Como las variables independientes de mayor interés son la temperatura y la presión, el potencial termodinámico que mejor nos sirve para estudiar las relaciones entre las ecuaciones de estado es el potencial de Gibbs  $G(T, p, n_i)$ , cuyas derivadas parciales ( $dG = -SdT - Vdp + \sum \mu_i dn_i$ ) son  $-S(T, p, n_i)$ ,  $V(T, p, n_i)$ , y  $\mu_i(T, p, n_i)$ . La igualdad de las derivadas segundas cruzadas (en Matemáticas corresponde al teorema de Schwarz) de  $G(T, p, n_i)$ , nos enseña que  $\partial(-S)/(\partial p) = \partial V/(\partial T)$ ,  $\partial(-S)/(\partial n_i) = \partial \mu_i/(\partial T)$ ,  $\partial(V)/(\partial n_i) = \partial \mu_i/(\partial p)$ , etc., importantes ligaduras que en termodinámica se denominan relaciones de Maxwell. De la que más se hace uso es:

Ecuación de Maxwell para $G = G(T, p)$ :	$\frac{\partial}{\partial p} \left( \left. \frac{\partial G(T, p)}{\partial T} \right _p \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \left. \frac{\partial G(T, p)}{\partial p} \right _T \right)_p \Rightarrow \left. \frac{-\partial S(T, p)}{\partial p} \right _T = \left. \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right _p \quad (4.2)$
--	--

Estas relaciones enseñan que no es necesario conocer por completo  $S(T, p, n_i)$ ,  $V(T, p, n_i)$ , y  $\mu_i(T, p, n_i)$ , sino que basta conocer  $S(T, p_0, n_i)$ ,  $V(T, p, n_i)$ , y  $\mu_i(T_0, p_0, n_i, n_j)$ . Siguiendo este razonamiento, el conjunto de las derivadas parciales de las ecuaciones de estado (más una constante de integración que aquí sí es relevante), también constituye un conjunto completo de datos sobre el comportamiento termodinámico de una sustancia. A estas derivadas segundas de los potenciales termodinámicos, modificadas para que el resultado no varían mucho con la presión y la temperatura (como se verá a continuación), se les llama coeficientes termodinámicos.

Ejercicio 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  $a_1...b_5$  constantes a determinar experimentalmente. 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).

Solución. Se deberá cumplir la relación de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial(-s)}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial u + p \partial v}{\partial p} \right|_T \Rightarrow a_2 - \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{p} - \frac{a_5 p}{T^2} = -\frac{1}{T} \left( \frac{-b_4 T}{p^2} - \frac{b_5}{T} \right) - \frac{p}{T} \left( \frac{a_4 T}{p^2} + \frac{a_5}{T} \right)$$

lo cual obliga a las siguientes restricciones en los coeficientes:  $a_2=0$ ,  $b_4=0$  y  $b_5=a_3$ . Si además queremos recuperar el modelo de gas ideal cuando  $p \rightarrow 0$ , habrá de ser  $a_4=R$ . Conclusión: de los 10 coeficientes, sólo 6 son genéricos y pueden ser determinados por ajuste a datos experimentales; los otros 4 han de ser necesariamente  $a_2=0$ ,  $b_4=0$ ,  $b_5=a_3$  y  $a_4=R$  si se quiere que el modelo sea termodinámicamente válido.

## COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

Las derivadas primeras del potencial de Gibbs eran  $-S(T,p,n_i)$ ,  $V(T,p,n_i)$ , y  $\mu_i(T,p,n_i)$ . En relación a las derivadas segundas, se introducen los llamados coeficientes termodinámicos energéticos, térmicos y químicos, de la manera siguiente.

### Capacidades térmicas

La derivada segunda  $\partial^2 G / (\partial T^2)|_p = \partial(-S) / \partial T|_p$  cambiada de signo porque la estabilidad térmica implica que siempre ha de ser  $\partial S / \partial T > 0$ , reducida a la unidad de masa para evitar que dependa del tamaño del sistema, y multiplicada por la temperatura porque la experiencia muestra que la entropía casi varía linealmente con el logaritmo de la temperatura, es lo que se define como capacidad térmica específica a presión constante (antiguamente llamada calor específico),  $c_p$ :

Capacidad térmica isobárica	$c_p \equiv T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right _{p,n_i} = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right _{p,n_i}$	(4.3)
-----------------------------	--	-------

habiéndose deducido la última expresión a partir de la relación general del potencial entalpía  $dh = Tds + vdp$ .

La capacidad térmica mide la energía (realmente la energía interna si el proceso es isocoro, o la entalpía si es isobárico) que hay que comunicar a una masa unitaria para incrementar su temperatura en una unidad. De manera similar se puede definir  $c_v$  (y el cociente  $c_p/c_v$ ):

Capacidad térmica isocora. Relación de capacidades térmicas	$c_v \equiv T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right _{v,n_i} = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right _{v,n_i}$ , $\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}$	(4.4)
---	--	-------

donde la relación general  $c_v = \partial u / \partial T|_v$  se ha deducido de  $du = Tds - pdv$ . Es importante hacer notar que tanto  $c_p$  como  $c_v$  y  $\gamma$  son variables de estado, y no de proceso (son derivadas en un punto; dependen de la dirección en la que se derive, pero no son funciones de camino). Aunque en el límite  $p \rightarrow 0$  la capacidad térmica aumenta monótonamente con la temperatura, a presiones finitas aparece un mínimo a bajas temperaturas; e.g. para el aire (seco) a 100 kPa,  $c_p = 1040 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  a 100 K,  $c_p = 1007 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  a 300 K, y  $c_p = 1141 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  a 1000 K.

### Expansión térmica

La derivada segunda cruzada  $\partial^2 G / (\partial T \partial p) = \partial^2 G / (\partial p \partial T) = \partial V / \partial T|_p$ , por unidad de volumen, se llama coeficiente de dilatación térmica isobárico:

Expansión térmica (o dilatación)	$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _{p, n_i}$	(4.5)
----------------------------------	---	-------

El coeficiente de dilatación es del orden de  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  para gases, del orden de  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  para líquidos, y del orden de  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para gases, aunque en este último caso no suele hablarse de  $\alpha$  sino de  $\alpha/3$ , el coeficiente de dilatación lineal, pues, aunque los sólidos se dilatan volumétricamente, suele interesar sobre todo la dilatación a lo largo de una longitud. Los problemas de dilatación térmica restringida, y los problemas de choque térmico (dilatación o contracción brusca), no suelen estudiarse en termodinámica sino en elasticidad y resistencia de materiales.

Ejercicio 4.3. 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:

- a) Indicar por qué conviene que el capilar de un termómetro de dilatación de líquido sea fino, y el tamaño más apropiado del bulbo.
- b) ¿Cómo es que un termómetro de alcohol puede medir más allá de su punto de ebullición?
- c) Relacionar la sensibilidad del termómetro con la masa de alcohol y el diámetro del capilar, determinando éste.
- d) Calcular la temperatura que alcanzaría ese termómetro al sumergirlo en una probeta con 100 cm<sup>3</sup> de agua a 90 °C.

Solución. El capilar conviene que sea fino para que tenga más resolución y sensibilidad (menos grados por centímetro). El bulbo conviene que sea pequeño para que no perturbe mucho la medida y se tarde poco, pero conviene que sea grande para aumentar la sensibilidad (menos grados por centímetro). En cualquier caso, el volumen del bulbo será mucho mayor que el volumen del capilar, para minimizar el efecto de la inmersión adecuada (i.e., para separar la parte 'sensor' de la parte 'indicador'). La Fig. E4.1 muestra un termómetro de alcohol.



Fig. E4.3. Termómetro de alcohol típico.

Un termómetro de alcohol puede medir más allá de su punto de ebullición normal porque el líquido va presurizado con un gas inerte. La cavidad formada por el ensanchamiento del capilar en el extremo opuesto al bulbo, evita que la presión aumente demasiado al dilatarse el líquido. Para que se mantenga líquido a la temperatura máxima de 110 °C, la presión interior será como mínimo de  $p_v(110\text{ °C})=0,3\text{ MPa}$  (obtenida a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, la correlación de Antoine, u otras tabulaciones).

c) Relacionar la sensibilidad del termómetro con la masa de alcohol y el diámetro del capilar, determinando éste.

Con el modelo de líquido dilatado linealmente,  $\Delta V=V\alpha\Delta T$ , con  $\alpha=\text{cte}$ . Con la masa y la densidad,  $V=m/\rho$ . Nótese que el volumen del capilar será despreciable frente al del bulbo. Despreciando la dilatación del vidrio frente a la del líquido (los sólidos suelen dilatar 10 o 100 veces menos que los líquidos),  $\Delta V=A\Delta z$ , siendo  $A=\pi d^2/4$  el área de la sección recta interior del capilar, y por tanto:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{\frac{\Delta V}{V}}{\frac{\Delta V}{A}} = \frac{\frac{\rho\Delta V}{m}}{\frac{\pi d^2}{4}} = \frac{\pi\rho}{4\alpha m_L} d^2 \Rightarrow d = \sqrt{\frac{4\alpha m_L}{\pi\rho} \frac{\Delta T}{\Delta x}} = \sqrt{\frac{4(1000\cdot 10^{-6})(0,5\cdot 10^{-3})}{\pi\cdot 789} 500} = 0,64\text{ mm}$$

i.e., el capilar tiene 0,64 mm de diámetro. Con la masa total y la densidad del vidrio. puede deducirse que el diámetro exterior será algo menor de 7,6 mm. Se comprueba que el volumen del capilar es sólo un 12% del del bulbo. Nótese que la sensibilidad aumenta (cuadráticamente) al disminuir el diámetro interior  $d$ , y al aumentar el tamaño del bulbo  $m_L$  o el coeficiente de dilatación.

d) Calcular la temperatura que alcanzaría ese termómetro al sumergirlo en una probeta con 100 cm<sup>3</sup> de agua a 90 °C.

Se supone que el termómetro está inicialmente a temperatura ambiente, que se toma 15 °C, que el conjunto es adiabático (i.e. que las pérdidas de calor al exterior son pequeñas durante la medida), y por tanto el balance energético es  $\Delta E=\Delta E_{\text{agua}}+\Delta E_{\text{termóm}}=0$ . Tomando los datos del vidrio común (tipo "crown", de composición típica SiO<sub>2</sub> 75%, Na<sub>2</sub>O 15%, CaO 10%),  $c=750\text{ J(kg}\cdot\text{K)}$ , resulta una temperatura final de:

$$\Delta E = 0 \Rightarrow T_{\text{equil}} = \frac{(mcT)_{\text{agua}} + (mcT)_{\text{termóm}}}{(mc)_{\text{agua}} + (mc)_{\text{termóm}}} = \frac{0,1\cdot 4200\cdot 90 + 0,025\cdot 750\cdot 15}{0,1\cdot 4200 + 0,025\cdot 750} = 86,6\text{ °C}$$

i.e. el termómetro no llegaría ni a 87 °C (a 88 °C si fuese un vidrio de menor capacidad térmica, como el tipo "flint").

## Compresibilidad

La derivada segunda  $\partial^2 G/(\partial p^2)|_T = \partial V/\partial p|_T$  cambiada de signo porque la estabilidad mecánica implica que siempre ha de ser  $\partial V/\partial p|_T < 0$ , por unidad de volumen, se define como coeficiente de compresibilidad isoterma,  $\kappa$ . También se usan mucho el coeficiente de compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y algunas Potenciales y modelos

combinaciones como la velocidad del sonido,  $c$  (relacionada siempre con el anterior a través de  $\kappa_s \rho c^2 = 1$ ), y el módulo volumétrico,  $K \equiv 1/\kappa_s$  (el módulo de Young, cociente entre el esfuerzo normal y la deformación unitaria de un material, es la versión lineal del módulo volumétrico). En las sustancias condensadas (sólidos y líquidos) apenas hay diferencia en mantener constante la temperatura o la entropía, siendo en general  $\kappa/\kappa_s = c^2/c_T^2 = c_p/c_v = \gamma$ , donde  $c_T$  sería la velocidad del sonido si la propagación fuese isoterma, como pensaba Newton (Laplace demostró que en realidad es isoentrópica). Es decir:

Compresibilidad:	$\kappa \equiv \left. \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right _{T, n_i}, \quad \kappa_s \equiv \left. \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right _{s, n_i}, \quad c \equiv \sqrt{\left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right _s} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}} \quad (4.6)$
------------------	--

Ejercicio 4.4. La velocidad del sonido es un límite natural que aparece en el diseño de circuitos con fluidos, por ejemplo en los frigoríficos. Determinar la velocidad del sonido en condiciones normales, en la fase gaseosa del amoniaco ( $\text{NH}_3$ ) y el R-134a ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ), y compararlas con la del aire y el agua.

Solución. La velocidad del sonido con el modelo de gas perfecto para una evolución isoentrópica,  $p v^\gamma = \text{cte}$  ( $p = \text{cte} \cdot \rho^\gamma$ ), cuya derivada logarítmica es  $dp/p = \gamma d\rho/\rho$ , queda:

$$c \equiv \sqrt{\left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s} \stackrel{\text{MGP}}{=} \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma RT}$$

i.e., depende del gas ( $\gamma$  y  $R$ ), y de la temperatura (que vamos a tomar  $T=0^\circ\text{C}$ ), pero no de la presión. De la [Tabla de propiedades de gases](#) se obtiene: para el aire  $M=0.029$  kg/mol,  $c_p=1004$  J/(kg·K), y con ellos  $R=R_u/M=8.3/0.029=287$  J/(kg·K),  $\gamma=c_p/c_v=c_p/(c_p-R)=1004/(1004-287)=1,40$  y finalmente  $c = \sqrt{\gamma RT} = \sqrt{1.4 \cdot 287 \cdot 273} = 331$  m/s ; para el amoniaco  $M=0.017$  kg/mol,  $c_p=2200$  J/(kg·K), y con ellos  $R=8.3/0.017=488$  J/(kg·K),  $\gamma=2200/(2200-488)=1,29$  y  $c=415$  m/s; para el R-134a  $M=0.102$  kg/mol,  $c_p=840$  J/(kg·K), y con ellos  $R=8.3/0.102=81.4$  J/(kg·K),  $\gamma=840/(840-81,4)=1,11$  y  $c=156$  m/s; (para el vapor de agua sería  $M=0.018$  kg/mol,  $c_p=2050$  J/(kg·K), y con ellos  $R=8.3/0.018=461$  J/(kg·K),  $\gamma=2050/(2050-461)=1,29$  y  $c=403$  m/s). Se concluye que los mejores gases para poder tener altas velocidades son el amoniaco y el vapor de agua (aunque, en la práctica, en los pequeños frigoríficos se usa más el R-134a, pero por otras razones).

En cuanto a la velocidad del sonido en fase líquida, de la [Tabla de propiedades de líquidos](#) se obtiene para el agua  $\rho=999$  kg/m<sup>3</sup> y  $\kappa=00,45 \cdot 10^{-9}$  1/Pa, con lo que  $c=1/\sqrt{\rho \kappa_s} \approx 1/\sqrt{\rho \kappa} = 1/\sqrt{999 \cdot 0.45 \cdot 10^{-9}} = 1490$  m/s. Puede verse que el orden de magnitud es de unos 300 m/s en gases, 1500 m/s en líquidos y 5000 m/s en sólidos.

Con las definiciones anteriores, es fácil deducir (Ejercicio 4.5) la expresión general:

Relación de Mayer generalizada	$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 v T}{\kappa} \quad (4.7)$
--------------------------------	---

conocida como relación de Mayer generalizada, pues fue J.R. Mayer (el pionero del primer principio de la termodinámica con J.P. Joule, en 1841-1842), quien dedujo que para las gases ideales  $c_p - c_v = R$ . No hay que confundir estos parámetros de compresibilidad, casi constantes para cada sustancia, con el llamado factor de compresibilidad, que se introduce a continuación.

Ejercicio 4.5. Demostrar la relación de Mayer generalizada,  $c_p - c_v = \nu T \alpha^2 / \kappa$ , a partir de las definiciones de los coeficientes involucrados.

Solución. En general será:

$$ds = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T dp$$

que con la definición de  $c_p$  y la relación de Maxwell  $\partial(-s)/(\partial p) = \partial v / (\partial T)$ , nos da la expresión general:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha \nu dp$$

Si ahora dividimos la primera ecuación por  $dT$  y nos fijamos en la pendiente a  $\nu = \text{cte.}$ , tendremos:

$$\frac{ds}{dT} = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T \frac{dp}{dT}, \quad \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_\nu = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_\nu = \frac{c_p}{T} = \frac{c_p}{T} - \frac{\alpha^2 \nu}{\kappa},$$

donde se han sustituido las definiciones para  $c_p$  y  $c_v$ , llegándose a la relación que se quería demostrar.

### Factor de compresibilidad

Con el fin de poder referir el comportamiento real de una sustancia (sólido, líquido o gas) al modelo de gas ideal, se define el cociente el llamado factor de compresibilidad,  $Z$ , como el volumen real dividido por el volumen que le correspondería en esas condiciones si se comportase como gas ideal, i.e.:

Factor de compresibilidad	$Z \equiv \frac{pv}{RT}$	(4.8)
---------------------------	--------------------------	-------

Este parámetro es muy usado para el estudio de gases reales a altas presiones, particularmente con el modelo de estados correspondientes, que se verá más abajo.

Ejercicio 4.6. Determinar el factor de compresibilidad para el agua a 15 °C y 100 kPa.

Solución. Aplicando la definición:

$$Z \equiv \frac{pv}{RT} = \frac{p}{\rho RT} = \frac{10^5}{1000 \cdot 461 \cdot 288} = 0,001$$

que indica que el cociente entre el volumen específico real y el de gas ideal, es muy pequeño.

(Este ejercicio pretende enseñar también que la variable  $Z$  no es sólo aplicable a los gases.)

### Coefficiente de Joule-Thomson

Entre otros coeficientes termodinámicos que se pueden definir (e.g.  $\partial p/\partial T|_v = \alpha/\kappa$ ), es de interés en los procesos de expansión brusca en conductos el llamado coeficiente de Joule-Thomson (o Joule-Kelvin, pues fue William Thomson, nombrado en 1866 primer barón Kelvin, quien lo introdujo, en 1856, a partir de trabajos previos de J.P. Joule), que se define como:

Coeficiente de Joule-Thomson	$\mu_{JT} \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right _h = \frac{-(1-\alpha T)v}{c_p} = \frac{-1}{c_p} \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right _T$	(4.9)
------------------------------	---	-------

Como se vio en el capítulo de Energía, el balance energético para un volumen de control en régimen estacionario, con una entrada y una salida y despreciando las variaciones de energía mecánica, es  $\Delta h = q + w$ , así que en la expansión brusca de un fluido (sin trabajo exterior,  $w=0$ , ni tiempo para la transmisión de calor,  $q=0$ ), el coeficiente de Joule-Thomson mide la variación de temperatura con la presión. Con el modelo de gas ideal  $\mu_{JT}=0$ , pero los fluidos reales pueden calentarse o enfriarse, según sea la sustancia y su estado termodinámico a la entrada (como se verá en el capítulo siguiente).

### RELACIONES GENERALES PARA SUSTANCIAS PURAS

Con los coeficientes termodinámicos introducidos arriba, y haciendo uso de la igualdad de las derivadas segundas cruzadas, se obtienen las formas diferenciales de las funciones termodinámicas  $v$ ,  $s$ ,  $h$ ,  $u$  y  $Z$ , en función de la temperatura y la presión (u otras), sin cambio de composición ( $dn_i=0$ ):

Relaciones generales para sustancias puras	$  \begin{aligned}  dv &= \alpha v dT - \kappa v dp \\  ds &= \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp = \frac{c_p}{T} dT - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _p dp = \\  &= \frac{c_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dv = \frac{c_v \kappa}{\alpha T} dp + \frac{c_p}{\alpha T v} dv \\  dh &= c_p dT + (1-\alpha T)v dp = c_p dT + \left( v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right _p \right) dp = \\  &= \left( c_v + \frac{\alpha v}{\kappa} \right) dT - \frac{1-\alpha T}{\kappa} dv = \left( \frac{c_v \kappa}{\alpha} + v \right) dp + \frac{c_p}{\alpha v} dv \\  du &= c_v dT + \left( \frac{\alpha T}{\kappa p} - 1 \right) p dv = c_v dT + \left( T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _v - p \right) dv = \\  &= (c_p - \alpha v p) dT - (\alpha T - \kappa p) v dp = \frac{c_v \kappa}{\alpha} dp - \left( \frac{c_p}{\alpha v} + p \right) dv \\  dZ &= Z \left( \alpha - \frac{1}{T} \right) dT - Z \left( \kappa - \frac{1}{p} \right) dp \\  \left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right _T &= -T \left. \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right _p, \quad \left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right _T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right _v  \end{aligned}  $	(4.10)
--	---	--------

Estas expresiones generales permiten determinar (por integración) las variaciones de dichas funciones de estado a partir de un modelo termodinámico dado.

Ejercicio 4.7. Deducir las relaciones (4.10) a partir de las definiciones respectivas de los coeficientes termodinámicos.

Solución.

- De las definiciones de  $\alpha$  y  $\kappa$  se deduce directamente que  $dv = \alpha v dT - \kappa v dp$ .
- De la definición de  $c_p$ , y de la relación de Maxwell  $-\partial s / (\partial p) = \partial v / (\partial T) = \alpha v$ , se deduce  $ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp$ .

- De la expresión diferencial del potencial entalpía,  $dh = T ds + v dp$ , y  $ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp$ , se deduce  $dh = c_p dT + (1 - \alpha T) v dp$ .

- De  $du = T ds - p dv$ , con  $ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp$  y  $dv = \alpha v dT - \kappa v dp$ , se deduce  $du = (c_p - \alpha p v) dT + (\kappa p - \alpha T) v dp$ , y si eliminamos  $dp$  con ayuda de  $dv = \alpha v dT - \kappa v dp$ , y sustituimos, se obtiene  $du = c_v dT + \left(\frac{\alpha T}{\kappa p} - 1\right) p dv$ .

- Diferenciando  $Z = pv / (RT)$ :

$$dZ = \left( \frac{p \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p}{RT} - \frac{pv}{RT^2} \right) dT + \left( \frac{v}{RT} + \frac{p \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T}{RT} \right) dp,$$

y con las definiciones de  $\alpha$  y  $\kappa$  se deduce finalmente:

$$dZ = Z \left( \alpha - \frac{1}{T} \right) dT - Z \left( \kappa - \frac{1}{p} \right) dp.$$

- La variación de  $c_p$  con  $p$  se obtiene de  $ds = (\partial s / \partial T)_p dT + (\partial s / \partial p)_T dp = (c_p / T) dT + (\partial s / \partial p)_T dp$  aplicando dos veces la regla de Maxwell, primero al potencial de Gibbs,  $dG = -s dT + v dp$  para llegar a  $ds = (c_p / T) dT - (\partial v / \partial T)_p dp$ , y luego a esta última expresión para obtener  $(\partial(c_p / T) / \partial p)_T = -\partial(\partial v / \partial T)_p / \partial T = -(\partial^2 v / \partial T^2)_p$  y por tanto:

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right|_p$$

- La variación de  $c_v$  con  $v$  se obtiene de  $ds = (\partial s / \partial T)_v dT + (\partial s / \partial v)_T dv = (c_v / T) dT + (\partial s / \partial v)_T dv$  aplicando dos veces la regla de Maxwell, primero al potencial de Helmholtz,  $dA = -s dT - p dv$  para llegar a  $ds = (c_v / T) dT + (\partial p / \partial T)_v dv$ , y luego a esta última expresión para obtener  $(\partial(c_v / T) / \partial v)_T = \partial(\partial p / \partial T)_v / \partial T = (\partial^2 p / \partial T^2)_v$  y por tanto:

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_v$$

## MODELOS TERMODINÁMICOS DE SUSTANCIAS SIN CAMBIO DE COMPOSICIÓN

Se estudian aquí algunos modelos analíticos del comportamiento termodinámico de las sustancias puras (o mezclas sin cambio de composición), dejándose para un capítulo posterior los modelos generales para las mezclas.

Un modelo termodinámico completo de una sustancia es una función potencial (e.g.  $G=G(T,p)$ ), ya que ésta contiene toda la información de sus posibles estados de equilibrio. Pero, como ya se ha mencionado antes, toda la información de un potencial está también contenida en sus derivadas parciales (denominadas ecuaciones de estado, e.g.  $S=S(T,p)$ ,  $V=V(T,p)$ ), y también está contenida en sus derivadas segundas (que son funciones de los coeficientes termodinámicos anteriormente definidos, e.g.  $c_p=c_p(T,p)$ ,  $\alpha=\alpha(T,p)$ , y  $\kappa=\kappa(T,p)$ ), más una constante de integración en este último caso, que suele ser  $V_0=V(T_0,p_0)$ . Sin embargo, aprovechando la información que proporcionan las relaciones de Maxwell (igualdad de las derivadas segundas cruzadas), la manera más usual de especificar un modelo termodinámico es mediante la ecuación de estado  $V=V(T,p)$  junto a la capacidad térmica  $c_p(T,p_0)$ . Aún más; como para esta última función,  $c_p(T,p_0)$ , no se han propuesto más que el modelo de sustancia perfecta,  $c_p(T,p_0)=cte.$ , y un desarrollo polinómico con más o menos térmicos, toda la variedad de modelos se ciñe a las diferentes formas de la ecuación de estado,  $V=V(T,p)$ .

### MODELO DE SÓLIDO O LÍQUIDO PERFECTO (MLP)

El modelo termodinámico más sencillo (y más pobre) es aquél que supone que la densidad no varía con la temperatura ni la presión, y la capacidad térmica tampoco, i.e.

Modelo de sólido o líquido perfecto (MLP)	$\rho(T,p)=\rho=cte.$ , y $c_p(T,p_0)=c=cte$	(4.11)
---	--	--------

Este modelo se usa, e.g., para calcular el calor necesario para calentar una masa de agua  $m$  un incremento de temperatura  $\Delta T$  ( $Q=mc\Delta T$ ), o para calcular el la potencia necesaria para calentar un flujo másico de agua  $\dot{m}$  un incremento de temperatura  $\Delta T$  ( $\dot{Q}=\dot{m}c\Delta T$ ).

### MODELO DE SÓLIDO O LÍQUIDO LINEALMENTE DILATABLE (MLD)

Muchas veces el modelo de sólido o líquido perfecto no es bueno porque las variaciones de densidad con la temperatura (o muy raramente con la presión) son importantes. Se define entonces el modelo de sólido o líquido linealmente dilatante como:

Modelo de sólido o líquido linealmente dilatante (MLD)	$\rho(T,p)=\rho_0[1-\alpha(T-T_0)]$ , con $\rho_0$ y $\alpha$ cte., y cualquier $c_p(T,p_0)$	(4.12)
--	--	--------

donde  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación (el lineal si es para sólidos, o el volumétrico si es para líquidos), y la función  $c_p(T,p_0)$  suele elegirse constante (sustancia caloríficamente perfecta). Análogamente se puede definir el modelo de sólido o líquido linealmente dilatante y compresible como  $\rho(T,p)=\rho_0[1-\alpha(T-T_0)+\kappa(p-p_0)]$ . Al ser muy pequeños los valores de  $\alpha$  y  $\kappa$ , puede tomarse con igual aproximación  $V(T,p)=V_0[1+\alpha(T-T_0)-\kappa(p-p_0)]$ .

Ejercicio 4.8. Suponiendo que a 20 °C y 100 kPa un recipiente de acero inoxidable de 1 litro estuviese completamente lleno de agua, ¿cuánta rebosaría al atemperarse en un ambiente a 25 °C? ¿Cuánto variaría la presión si el recipiente estuviera cerrado?

Solución. De la Tabla de propiedades de sólidos, obtenemos para el acero inoxidable,  $\rho=7800 \text{ kg/m}^3$  para la densidad,  $\alpha=(10..17)\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ , que tomaremos  $\alpha=13\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ , para el coeficiente de dilatación lineal, y  $c=5200 \text{ m/s}$  para la velocidad del sonido, lo que da  $\kappa=1/(\rho c^2)=1/(7800\cdot 5200^2)=4,74\cdot 10^{-12} \text{ 1/Pa}$  para el coeficiente de compresibilidad. De la Tabla de propiedades de líquidos, obtenemos para el agua a 15 °C,  $\rho=998 \text{ kg/m}^3$  para la densidad,  $\alpha=150\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  para el coeficiente de dilatación volumétrico, y  $\kappa=0,45\cdot 10^{-9} \text{ 1/Pa}$  para el coeficiente de compresibilidad. Supondremos que estos valores de los coeficientes son representativos en el intervalo (20..25) °C pese a que la dilatación del agua crece apreciablemente (a 20 °C es  $\alpha=205\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  y a 25 °C  $\alpha=256\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ).

¿Cuánta agua rebosaría al atemperarse en un ambiente a 25 °C? Será la diferencia de incrementos de volumen,  $\Delta V_{\text{neto}} = \Delta V_{\text{agua}} - \Delta V_{\text{acero}} = (\alpha V \Delta T)_{\text{agua}} - (3 \alpha V \Delta T)_{\text{acero}} = (150 - 3 \cdot 14) \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3} \cdot (25 - 20) = 0,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ , i.e. tan solo medio centímetro cúbico (medio gramo).

¿Cuánto variaría la presión si el recipiente estuviera cerrado? Dependerá de la rigidez del acero. Si suponemos rigidez absoluta, el agua deberá mantener su volumen, y de  $dv = \alpha v dT - \kappa v dp$  se deduce que  $\Delta p = (\alpha/\kappa) \Delta T = (150000/0,45) \cdot (25 - 20) = 1,7 \text{ MPa}$ , i.e. la presión interior se multiplicaría por 17 y eso que sólo se ha calentado 5 °C, así que no es de extrañar que los líquidos a tope rompan la mayoría de los recipientes ordinarios (para aguantar esa presión hace falta un espesor de acero para recipiente esférico de  $\delta = \Delta p D / (4 \sigma_{\text{ult}}) = 1,67 \cdot 10^6 \cdot 0,124 / (4 \cdot 300 \cdot 10^6) = 0,2 \text{ mm}$ , o el doble para recipiente cilíndrico esbelto del mismo diámetro, donde se ha tomado un esfuerzo último de fluencia de 300 MPa para el acero). Si se considera la elasticidad del acero (con un módulo de Young  $E = 1/\kappa = 1/(4,74 \cdot 10^{-12}) = 210 \text{ GPa}$ ), el incremento de presión sería algo menor.

## MODELO DE GAS PERFECTO (MGP)

El modelo más usado en termodinámica es el modelo de gas perfecto, (combinación de la ecuación de estado de los gases ideales, Clapeyron-1834, y la suposición de capacidad térmica constante):

Modelo de gas perfecto (MGP)	$\rho(T, p) = \frac{p}{RT}$ , y $c_p(T, p_0) = \text{cte}$	(4.13)
------------------------------	--	--------

Este modelo es suficientemente aproximado para el aire incluso a presiones grandes, y con cualquier otra sustancia a presiones suficientemente bajas, pero da malos resultados para los gases a altas presiones o bajas temperaturas, y es incapaz de ilustrar los cambios de fase líquido-vapor (pues las partículas en los gases ideales no se atraen y no pueden condensar).

## MODELO DE VAN DER WAALS (MVW)

El primer modelo termodinámico capaz de explicar y predecir la condensación de un gas, y el estado crítico de un fluido, fue desarrollado en 1875 por van der Waals:

Modelo de van der Waals (MVW)	$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$ , y cualquier $c_p(T, p_0)$	(4.14)
-------------------------------	--	--------

donde  $a$  y  $b$  son dos constantes que van der Waals relacionaba con parámetros moleculares elementales:  $b$  sería el volumen finito de las moléculas (que en el modelo de gas ideal era nulo por ser puntuales), y  $a$  estaría relacionado con la fuerza de atracción entre moléculas (la teoría cinética de gases enseña que, si entre las moléculas hay atracción, para llegar a la presión de gas ideal habría que añadir a la presión verdadera  $p$  un término proporcional al cuadrado de la densidad,  $a/v^2$ ). Aunque ni siquiera un ajuste empírico de las constantes  $a$  y  $b$  proporcione resultados suficientemente precisos (cualquiera de los muchos otros modelos analíticos o gráficos da mayor precisión), este modelo es importante por haber sido el primero y por ser el más sencillo de los que ilustran la transición líquido-vapor.

Nótese que, una vez especificada la ecuación de estado térmica (e.g. la de van der Waals), la variación de  $c_p$  con  $p$  o con  $v$  queda fijada por (4.10); e.g.  $\partial c_v / \partial v|_{T=\text{cte}} = \partial^2 p / \partial T^2|_v = 0$ ,  $\partial c_v / \partial p|_T = \partial c_v / \partial v|_T \partial v / \partial p|_T = 0$ , pero  $\partial c_p / \partial p|_T \neq 0$  y  $\partial c_p / \partial v|_T \neq 0$ ; además, la dependencia de la energía interna con la temperatura y la densidad pasa a ser (se deja como ejercicio):  $\Delta u = \int c_v(T, p_0) dT - a \Delta \rho$ , aunque este segundo término suele ser pequeño (típicamente, dan la misma variación de energía interna variaciones de densidad del 100% a  $T=\text{cte.}$ , que variaciones de temperatura menores del 1% a  $\rho=\text{cte.}$ ).

Con el modelo de sólido o líquido linealmente dilatante y compresible,  $\rho(T, p) = \rho_0 [1 - \alpha(T - T_0) + \kappa(p - p_0)]$ , la energía interna también dependería de los cambios de densidad, en la forma  $\Delta u = \int c_v(T, p_0) dT + (T\alpha/\kappa - p)\Delta(1/\rho)$ , pero, como antes, este último término suele ser despreciable.

**Ejercicio 4.9.** Determinar con el modelo de van der Waals las llamadas 'temperatura de Boyle',  $T_B$ , y 'temperatura de inversión',  $T_I$ , a partir de sus definiciones:

- La temperatura de Boyle, para una cierta sustancia, es aquélla a la que se mantiene el comportamiento como gas ideal hasta a mayores presiones, i.e.  $\partial Z / \partial p|_{T=T_B, p \rightarrow 0} = 0$ .
- La temperatura de inversión, para una cierta sustancia, es aquélla a la que cambia de signo el coeficiente de Joule-Thomson a presiones baja, i.e.  $\mu_{JT}|_{T=T_I, p \rightarrow 0} = 0$ .

Solución. Para el modelo de van der Waals,  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \Rightarrow Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{vRT}$ , por lo

$$\text{que la temperatura de Boyle es } \frac{\partial Z}{\partial p}\bigg|_{T=T_B, p \rightarrow 0} = 0 = \frac{\partial Z}{\partial v}\bigg|_{T=T_B, p \rightarrow 0} = \frac{\frac{bv^2RT + a(v-b)^2}{(v-b)^2 v^2 RT}}{\frac{v^3 RT + 2a(v-b)^2}{(v-b)^2 v^3}} \xrightarrow{p \rightarrow 0} T_B = \frac{a}{bR}.$$

En cuanto a la temperatura de inversión, de la definición del coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu_{JT} \equiv \partial T / \partial p|_h$ , y de la expresión general  $dh = c_p dT + (1 - \alpha T) v dp$  se deduce:

$$\mu_{JT} = \frac{-(1 - \alpha T)v}{c_p} = 0 \Rightarrow 1 - \alpha T = 0 \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial T}\bigg|_p = 0 = \frac{\partial Z}{\partial T}\bigg|_v + \frac{\partial Z}{\partial v}\bigg|_T \frac{\partial v}{\partial T}\bigg|_p$$

y sustituyendo:

$$\mu_{JT} = \frac{-v - \frac{1}{2a(v-b)} - \frac{1}{v-b}}{c_p} = 0 \xrightarrow{p \rightarrow 0} T_I = \frac{2a}{bR}$$

que resulta ser el doble de la de Boyle.

## RECAPITULACIÓN

### CUESTIONES

El alumno ha de ser capaz de dar respuesta razonable a cuestiones del tipo:

- Por qué  $U(T,p,n_i)$  no es un potencial termodinámico y  $G(T,p,n_i)$  sí lo es. Sol.: Porque  $\{T,p,n_i\}$  no son las variables propias de la energía interna (las que, mantenidas constantes, harían coincidir  $\Delta U$  con el trabajo mínimo) y sí lo son de la función de Gibbs ( $U(S,V,n_i)$  sí es un potencial termodinámico).
- ¿El estado final de equilibrio termodinámico se alcanza cuando la entropía del sistema es máxima, o cuando el potencial de Gibbs es mínimo? Sol.: Depende: en un sistema aislado sería cuando la entropía del sistema es máxima, pero en un sistema en contacto con un ambiente de temperatura y presión invariables sería cuando el potencial de Gibbs es mínimo.
- Por qué se expande el agujero de una moneda al calentarla. Sol.: Porque si no tuviera agujero y se calentara y expandiera, al no aparecer esfuerzos internos (no hay restricciones), podríamos considerar cortado el agujero equivalente, antes y después.
- Justificar por qué la velocidad del sonido en los gases perfectos no depende de la presión. Sol.: Porque, sustituyendo en (4.6)  $\rho=p/(RT)$  y con ayuda de (4.10), se deduce que la velocidad del sonido en los gases perfectos es  $c = \sqrt{\gamma RT}$ , i.e., sólo depende de la temperatura y del gas, pero es independiente de la presión.
- Estimar el incremento de presión que sufriría un recipiente totalmente lleno de líquido al dilatarse. Sol.:  $\partial p/\partial T|_V = \alpha/\kappa$ .
- Hacer una búsqueda en la red sobre alguno de estos temas (y preparar un resumen escrito de un par de páginas para una presentación oral a un compañero o profesor):
  - Ecuaciones de estado termodinámicas.
  - Termoelasticidad.
  - Choque térmico.
- Hacer una búsqueda en la red sobre choque térmico, y preparar un resumen escrito de un par de páginas para una presentación oral a un compañero o un profesor.

### PROBLEMAS

- 4.1. 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:
- a) 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).

- b) Calcular  $c_p$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $Z$ ,  $\Delta h$  y  $\Delta s$  para el modelo dado suponiendo que los coeficientes impares del desarrollo dado son nulos.
- c) Calcular la temperatura máxima que alcanzaría el gas al llenarse con él desde las condiciones ambientales ( $T_0, p_0$ ) una botella donde previamente se ha hecho el vacío, con la hipótesis anterior.

4.2. 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:

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

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:

- a) Calcular  $c_p$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $Z$ ,  $\Delta h$  y  $\Delta s$  en función de  $T$  y  $p$ .
- b) Si para determinar las constantes se realizasen descargas isoentálpicas 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 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?

4.5. Se desea saber cuánto descende el punto medio de un cable 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.

4.6. 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.

4.7. 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  $T_0 = 293 \text{ K}$ ,  $L_1 + L_2 = 0,1$  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.

4.8. 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<sup>-1</sup> para el aluminio y  $\alpha_2=8,5\cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> para el titanio. Se desea determinar, en función de la fracción de titanio,  $a$ :

- a) Los perfiles de temperaturas en condiciones de trabajo, suponiendo despreciables las resistencias térmicas de contacto.
- b) La dilatación lineal de cada varilla en las condiciones de trabajo, respecto al laboratorio.
- c) 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.

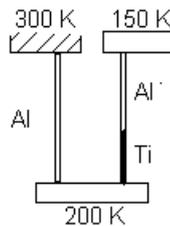


Fig.

4.9. A un matraz M de 250 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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

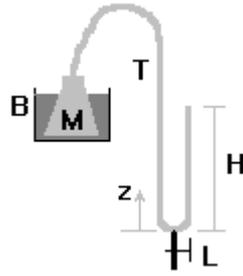


Fig. P-4.9.

4.10. 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  $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $a_0 = -0,076 \text{ kg/m}^3$ ,  $a_1 = 0,038 \text{ (kg/m}^3\text{)/K}$ ,  $a_2 = -0,0048 \text{ (kg/m}^3\text{)/K}^2$ ,  $a_3 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/m}^3\text{)/K}^3$ ,  $b = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/m}^3\text{)/Pa}$ ,  $T_0 = 273 \text{ K}$  y  $p_0 = 100 \text{ kPa}$ , se pide:

- Calcular  $\kappa$  y  $\alpha$  en los puntos (0 °C, 100 kPa) y (40 °C, 100 kPa), y donde se anula  $\alpha$ .
- Calcular la velocidad del sonido,  $c \equiv \sqrt{\partial p / \partial \rho|_s}$ .
- Presión que se alcanzaría en un recipiente rígido de  $1 \text{ m}^3$ , lleno de agua a 15 °C y 100 kPa al elevar la temperatura a 25 °C.
- Volumen que debería tener un fuelle de expansión a presión ambiente para compensar esa dilatación.

4.11. 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:

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

4.12. 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, D<sub>2</sub>O), 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.

- b) Establecer un modelo representativo para la densidad en función de la temperatura, indicando las características más sobresalientes.
- c) Determinar los coeficientes de dilatación a las temperaturas de los ensayos.

4.13. 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 isothermas en el diagrama  $Z-p_R$  (representando algunas).
- b) Obtener una expresión para la pendiente de las isothermas 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  $v$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\Delta h$  y  $\Delta s$  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.

4.14. En un libro se han encontrado los siguientes datos del mercurio:  $M=0,201$  kg/mol,  $\rho=13560$  kg/m<sup>3</sup>,  $T_b=635$  K,  $\ln p_v = 41,5 - 106600/(T+2250)$ ,  $p = RT/v - (T/v^2) \cdot \exp(10,3338 - 0,03121/T - 2,0795 \cdot \ln T)$ . 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).

## EXPERIMENTOS

El alumno asimilará mejor los contenidos de este capítulo si realiza los siguientes experimentos:

- Determinar experimentalmente la densidad del agua a diferentes temperaturas, usando un matraz con un tubo superior graduado, detectando la anomalía del agua.
- Determinar experimentalmente el valor de la temperatura a la que la densidad del agua es máxima (experimento de Hope del cambio de la convección térmica en el enfriamiento de una probeta con agua).

- Medir con precisión (y con cuidado de no quemarse) las dimensiones de una moneda con agujero, a unos 0 °C (recién sacada de un baño de agua-hielo) y a unos 100 °C (recién sacada de un baño de agua hirviendo), y calcular el coeficiente de dilatación lineal.
- Determinar la compresibilidad del aire midiendo la variación de presión con la temperatura a volumen constante.
- Estudio experimental de la deformación de una lámina bimetálica: calibración y montaje de un termostato rudimentario.

[Volver al Índice](#)