

## Capítulo 4

# Potenciales termodinámicos y propiedades

### Potenciales termodinámicos

Limitándonos a la formulación energética (la más utilizada, aunque Massieu introdujo en 1869 los potenciales entrópicos antes que Gibbs lo hiciera con los energéticos en 1875) se pueden definir los siguientes potenciales termodinámicos:

$$\text{Potencial energía interna, } U(S, V, n_i) \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (4.1)$$

$$\text{Potencial entalpía } H(S, p, n_i) = U + pV \quad dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (4.2)$$

$$\text{Potencial de Helmholtz } F(T, V, n_i) = U - TS \quad dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (4.3)$$

$$\text{Potencial de Gibbs } G(T, p, n_i) = U + pV - TS \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (4.4)$$

$$\text{Potencial macrocanónico } \Omega(T, V, \mu_i) = U - TS - \sum \mu_i dn_i \quad d\Omega = -SdT - pdV - \sum n_i d\mu_i \quad (4.5)$$

aunque este último sólo se utiliza en Termodinámica Estadística. Nótese que al sustituir  $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$  en las formas diferenciales de los demás potenciales éstos quedan en función de ciertas variables (que se llaman variables propias) de manera que como  $U(S, V)$  contenía toda la información sobre las propiedades termodinámicas, también  $H(S, p)$ , p.e., la contendrá, mientras que p.e.  $H(T, p)$  no bastará, como se demuestra al analizar la transformación de Legendre (Apéndice 2). Es fácil ver que la condición de que en el estado de equilibrio la entropía del universo ha de ser máxima se traduce en las siguientes consecuencias para el sistema:

$$\text{Equilibrio de un sistema aislado (adiabático y rígido)} \quad \Rightarrow S(U, V, n_i) = S_{max} \quad (4.6)$$

$$\text{Equilibrio de un sistema isentrópico y rígido con un DMR} \quad \Rightarrow U(S, V, n_i) = U_{min} \quad (4.7)$$

$$\text{Equilibrio de un sistema isentrópico e isobárico con un DMR} \quad \Rightarrow H(S, p, n_i) = H_{min} \quad (4.8)$$

$$\text{Equilibrio de un sistema isotermino y rígido con un DMR y un DTR} \quad \Rightarrow F(T, V, n_i) = F_{min} \quad (4.9)$$

$$\text{Equilibrio de un sistema isotermino e isobárico con DMR y DTR} \quad \Rightarrow G(T, p, n_i) = G_{min} \quad (4.10)$$

DMR significa un Depósito Mecánico Reversible, y DTR un Depósito Térmico Reversible, es decir, que no se genera entropía en su interior. En realidad, "iso" en las ligaduras anteriores sólo quiere decir que los valores inicial y final coinciden, no que hayan de ser constantes durante todo el proceso. Nótese también que, en cualquier caso, la entropía del sistema más la del DTR (es decir, la del universo, pues el DMR no contribuye) siempre es máxima en el equilibrio (p.e.: a  $\Delta T = 0$  y  $\Delta p = 0$ ,  $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{DTR} = \Delta S_{sist} - (\Delta U_{sist} + p\Delta V_{sist})/T_{sist} = \Delta G_{sist}/T_{sist}$ , como se quería demostrar.

Otra característica de los potenciales termodinámicos es que coinciden con la exergía del universo bajo las siguientes restricciones:

$$\text{Configuración rígida } (\Delta V_{sist}=0) \quad \Delta \Phi = \Delta U_{sist} \quad (4.11)$$

$$\text{Configuración isobara } (p_1=p_2=p_{atm}) \quad \Delta \Phi = \Delta H_{sist} \quad (4.12)$$

$$\text{Configuración isoterma } (T_1=T_2=T_{atm}) \text{ y rígida } (\Delta V_{sist}=0) \quad \Delta \Phi = \Delta F_{sist} \quad (4.13)$$

$$\text{Configuración isoterma } (T_1=T_2=T_{atm}) \text{ e isobara } (p_1=p_2=p_{atm}) \quad \Delta \Phi = \Delta G_{sist} \quad (4.14)$$

### Ecuaciones de estado y coeficientes termodinámicos

Cualquier potencial termodinámico contiene toda la información sobre las propiedades de equilibrio de la materia de que se trate. A cualquiera de sus derivadas parciales de primer orden se le llama ecuación de estado. Por ejemplo, del potencial de Gibbs  $G=G(T,p,n_i)$  con  $dG=-SdT+Vdp+\sum\mu_i dn_i$  se obtiene:

$$\partial G/\partial T|_{p,n_i} = -S(T,p,n_i) \quad \text{y a } S=S(T,p,n_i) \text{ se le llama ecuación de estado energética o calórica}$$

$$\partial G/\partial p|_{T,n_i} = V(T,p,n_i) \quad \text{y a } V=V(T,p,n_i) \text{ se le llama ecuación de estado térmica}$$

$$\partial G/\partial n_i|_{T,p,n_j} = \mu_i(T,p,n_i) \quad \text{y a } \mu_i=\mu_i(T,p,n_i) \text{ se les llama ecuaciones de estado químicas}$$

Pero las ecuaciones de estado no son totalmente independientes, ya que al derivar una misma función potencial, se deberá verificar la igualdad de derivadas cruzadas (que en Matemáticas se llaman relaciones de Schwarz y en Termodinámica relaciones de Maxwell). Para sistemas de composición invariable se acostumbra a dar como ecuación de estado principal la  $V=V(T,p)$ , así que para completar los datos que necesita la termodinámica del equilibrio bastará conocer, además, cómo varía la entropía con la temperatura  $S=S(T,p_0)$ , puesto que su variación con la presión viene ya obligada por la ligadura:

$$\left. \frac{\partial(-S)}{\partial p} \right|_{T,n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,n_i} \quad (4.15)$$

Análogamente se puede proceder con las derivadas parciales de orden superior. Se definen así los llamados coeficientes termodinámicos:

$$c_p \equiv T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_{p,n_i} \quad \alpha \equiv \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,n_i} \quad \kappa \equiv \frac{-1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,n_i} \quad (4.16)$$

denominados capacidad térmica isobárica, coeficiente de expansión térmica isobárica, y coeficiente de compresibilidad isotérmica, respectivamente. Otros autores definen además el llamado coeficiente piezotérmico,  $\beta \equiv (1/p)(\partial p/\partial T)_V$ , aunque se obtiene directamente de los otros:  $\beta = \alpha/(p\kappa)$ . Nótese que todos ellos son variables intensivas, aunque se podría haber definido una capacidad térmica extensiva  $C_p = mc_p$ , pero nótese que aquí se ha puesto la entropía específica en la definición y en toda la obra debe sobreentenderse que la capacidad térmica es en realidad capacidad térmica específica (o molar, según el contexto, pero nunca extensiva). De (4.16) se deduce que para un gas ideal ( $pV=mRT$ ) es  $\alpha=1/T$  y  $\kappa=1/p$ , y para un líquido o sólido incompresible  $\alpha=0$  y  $\kappa=0$ .

Sustituyendo las definiciones (4.16) en las expresiones diferenciales de las magnitudes termodinámicas se obtiene:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp, \quad dv = \alpha v dT - \kappa v dp, \quad dh = T ds + v dp = c_p dT + (1 - \alpha T) v dp \quad (4.17)$$

utilizándose estas tres relaciones con mucha frecuencia en los desarrollos termodinámicos. Es también fácil demostrar que a partir de las definiciones (4.16) se verifican las relaciones generales:

$$c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_{p, n_i} \quad c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{V, n_i} \quad (4.18)$$

En resumen, para especificar todas las propiedades de equilibrio de un sistema simple compresible se necesita:

- o un potencial termodinámico, p.e.  $G=G(T,p)$
- o dos ecuaciones de estado, p.e.  $V(T,p)$  y  $S(T,p_0)$
- o tres coeficientes termodinámicos más una constante de integración, p.e.  $c_p(T,p_0)$ ,  $\alpha(T,p)$  y  $\kappa(T_0,p)$  y la densidad en un estado  $\rho(T_0,p_0)$
- o una combinación adecuada, como la  $V(T,p)$  y  $c_p(T,p_0)$ , que es lo más usado.

La importancia práctica de los coeficientes termodinámicos es que son fácilmente medibles y de poca variación entre los distintos estados de una sustancia. Como ya se ha dicho, a partir de ellos se puede obtener cualquier otra propiedad de estado.

### Relaciones entre los coeficientes termodinámicos

Si se aplica la igualdad de derivadas cruzadas a las diferenciales totales

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp \quad \text{y} \quad dv = \alpha v dT - \kappa v dp \quad (4.19)$$

se obtienen las siguientes relaciones entre los coeficientes termodinámicos:

$$\left. \frac{\partial \frac{c_p}{T}}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial(-\alpha v)}{\partial T} \right|_p \Rightarrow \left. \frac{\partial c_p}{\partial T} \right|_T = -vT \left( \alpha^2 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_p \right) \quad (4.20)$$

$$\left. \frac{\partial(\alpha v)}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial(-\kappa v)}{\partial T} \right|_p \Rightarrow \left. \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right|_T \quad (4.21)$$

Es fácil ver que también se puede poner  $\partial c_p / \partial p|_T = -T \partial^2 v / \partial T^2|_p$  y  $\partial c_v / \partial v|_T = T \partial^2 p / \partial T^2|_v$ , y, además, si se introducen el coeficiente de compresibilidad isentrópico  $\kappa_s$  y las velocidades del sonido isotérmica  $c_T$  y adiabática  $c$ , se verifica que:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\kappa}{\kappa_s} = \frac{c^2}{c_T^2} \quad \text{y} \quad \kappa(c_p - c_v) = c_p(\kappa - \kappa_s) = vT\alpha^2 \quad (4.22)$$

esta última relación se reduce, a presiones bajas, a la fórmula de Mayer:

$$c_p - c_v = R \quad \text{cuando} \quad p \rightarrow 0 \quad (4.23)$$

### Estabilidad de los sistemas homogéneos: consecuencias

En el estado de equilibrio termodinámico de un sistema aislado se verifica que  $S(U, V, n_i)$  = máxima. Ya se han estudiado las consecuencias del equilibrio ( $dS=0$ ) que conducen a la introducción de las propiedades  $T$ ,  $p$  y  $\mu_i$  que son compartidas por todos los subsistemas (en ausencia de campos externos). Se trata ahora de estudiar las consecuencias de la estabilidad del equilibrio ( $d^2S < 0$ ). Adelantemos que el resultado es que aparecen límites en los valores posibles de los coeficientes termodinámicos y que cuando se pierde la estabilidad aparecen transiciones de fase y el sistema se hace heterogéneo.

En efecto,  $d^2S$  puede ponerse en función de sus variables propias en forma matricial y por unidad de masa como:

$$d^2s = \begin{bmatrix} du & dv & dn_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{uu} & s_{uv} & s_{un_i} \\ s_{vu} & s_{vv} & s_{vn_i} \\ s_{n_i u} & s_{n_i v} & s_{n_i n_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} du \\ dv \\ dn_i \end{bmatrix} < 0 \quad (4.24)$$

Para que la forma cuadrática anterior sea definida negativa es necesario y suficiente que sus menores principales consecutivos vayan siendo de distinto signo, en la forma  $s_{uu} < 0$ ,  $s_{uu}s_{vv} - s_{uv}^2 > 0$ , etc., de donde se deduce que todos los elementos de la diagonal principal han de ser negativos, es decir,  $s_{uu} < 0$ ,  $s_{vv} < 0$  y  $s_{n_i n_i} < 0$ . Centrándonos en un sistema de composición fija, es fácil demostrar que

$$s_{uu} = \left. \frac{\partial \left( \frac{1}{T} \right)}{\partial u} \right|_v = \frac{-1}{c_v T^2} < 0 \quad \text{y} \quad s_{vv} = \left. \frac{\partial \left( \frac{p}{T} \right)}{\partial v} \right|_u = -\frac{1}{\kappa v T} - \frac{(\alpha T - \kappa p)^2}{c_v \kappa^2 T^2} < 0 \quad (4.25)$$

de donde se deduce que  $c_v > 0$  y  $\kappa > 0$  (ya que luego se verá que no es válida la otra posible solución:  $\kappa$  negativo y muy grande). Como ya se había demostrado la relación  $c_p - c_v = \alpha^2 T v / \kappa$  (Ec. 4.22), que también se aprecia que es siempre positiva, se pueden extraer las conclusiones siguientes.

**Estabilidad térmica:** al calentar un sistema a  $p = cte$  o  $v = cte$  su temperatura aumenta siempre, es decir,  $c_p > 0$  y  $c_v > 0$  (y  $\gamma > 1$ ). Esto no era obvio porque p.e. no es verdad que al calentar un sistema su volumen aumente, y también parece lógico. Por otra parte al añadir calor puede disminuir la temperatura, como en el caso de la adición de calor a lo largo de la línea de saturación líquido-vapor.

Estabilidad mecánica: al comprimir un sistema a  $T=cte$  (o a  $s=cte$ ) su volumen disminuye siempre, es decir,  $\kappa > 0$  (y  $\kappa_s > 0$ ).

Estabilidad química: de manera similar se llega a las condiciones de estabilidad química, que implican:

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_j} < 0 \quad \forall i \quad (4.26)$$

Aunque se ha estudiado la estabilidad estableciendo que  $d^2S < 0$  para un sistema aislado, lo mismo se podría haber hecho poniendo que  $d^2U > 0$  para un sistema de  $V=cte$  y  $S=cte$ , o poniendo  $d^2G > 0$  para un sistema en contacto con una atmósfera a  $T=cte$  y  $p=cte$ , etc. En efecto, es fácil comprobar<sup>1</sup> que para un sistema simple compresible:

$$d^2u = \begin{bmatrix} ds & dv \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{T}{c_v} & \frac{-\alpha T}{\kappa c_v} \\ -\alpha T & \frac{\gamma}{c_v} \\ \frac{\kappa c_v}{c_v} & \frac{\gamma}{c_v} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ds \\ dv \end{bmatrix} > 0 \quad (4.27)$$

Para comprobar p.e. que  $d^2S|_{u,v} > 0$  equivale a  $d^2U|_{s,v} < 0$  consideremos la Fig. 4.1, en la que se esquematiza la variación de  $S$  con  $U$  y otra variable no especificada de desplazamiento virtual fuera del equilibrio, como p.e. el gradiente térmico medio (suponemos  $V=cte$  porque no influye); obsérvese que se ha dibujado  $\partial S / \partial U > 0$  (temperaturas positivas), y se ha tenido en cuenta la premisa  $d^2S / \partial U^2 < 0$ , y la ley de aumento de la entropía en cualquier proceso de relajación hacia el equilibrio,  $dS|_u > 0$ ; luego, si la evolución hacia el equilibrio (plano  $S-U$ ) es a  $U=cte$ , la  $S$  se hará máxima, mientras que si se obliga a seguir una evolución a  $S=cte$ , la  $U$  se hará mínima.

Nótese que se llegaría a estados de equilibrio distintos (como se esquematiza en la Fig. 4.1 y puede calcularse fácilmente para el proceso de equilibrado de un cilindro rígido con un émbolo que inicialmente mantiene una masa de gas encerrada en una parte y el vacío en el resto del cilindro). También puede compararse este proceso al problema geométrico de obtener un círculo a partir de un cuadrado; no da lo mismo hacer un círculo maximizando el área a perímetro constante que minimizando el perímetro a área constante.

Todas estas conclusiones sobre la estabilidad del equilibrio de los sistemas termodinámicos se pueden resumir en el llamado Principio de Le Chatelier: si se fuerza un cambio en una variable, el sistema responde tratando de contrarrestar el efecto y de restablecer el equilibrio (y si no lo logra se dice que el sistema era inestable).

Matemáticamente, las condiciones de estabilidad de un sistema termodinámico general cuya ecuación energética fundamental puede ponerse en la forma  $dU = TdS - pdV + \sigma dA - Md\theta - FdL + EdP + HdM + VdQ$ , donde, además de los términos térmico ( $TdS$ ) y de compresibilidad ( $-pdV$ ), se han añadido los posibles términos de tensión interfacial ( $\sigma dA$ ), de torsión ( $-Md\theta$ ),

1. En la obra de Callen (cit. Referencias) viene una descripción detallada de todas estas transformaciones entre potenciales termodinámicos.

de tracción ( $-FdL$ ), de polarización eléctrica ( $EdP$ ), de magnetización, ( $HdM$ ), de trabajo de flujo eléctrico ( $VdQ$ ), etc., que en matemáticas se llaman formas de Pfaff (Apéndice 2), se pueden resumir así:

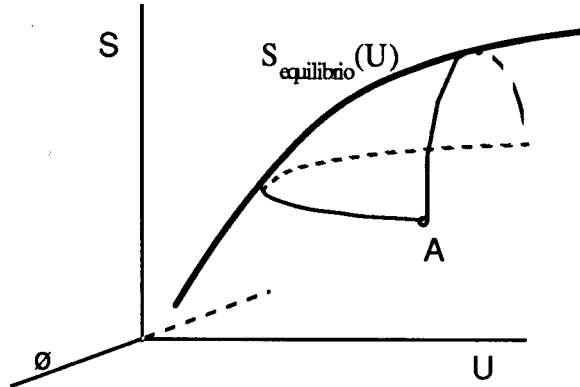


Fig. 4.1. Variación de la entropía con la energía interna y un parámetro no especificado de desequilibrio  $\phi$  (p.e. un gradiente térmico) a volumen constante. Nótese que el estado de equilibrio (plano  $S$ - $U$ ) que se alcanzaría a partir de un estado de no equilibrio A ( $\phi < 0$ ), dependería de si el proceso es a  $S=cte$  o a  $U=cte$ .

1º La derivada de cualquier parámetro intensivo respecto a su parámetro conjugado es siempre positiva para cualquier desplazamiento virtual que mantenga constantes las demás variables propias o sus conjugadas, es decir:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_p > 0 \quad \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v > 0 \quad \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_T > 0 \quad \left. \frac{\partial(-p)}{\partial v} \right|_s > 0 \quad \text{etc.} \quad (4.28)$$

2º De las derivadas homólogas (las que sólo se diferencian en uno de los parámetros que permanecen constantes durante la derivación) la que mantiene constante el parámetro intensivo es la menor:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_p < \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v \quad (4.29)$$

### Datos que necesita la Termodinámica

El problema básico de la Termodinámica es la determinación de las características del estado (macroscópico) de equilibrio final que alcanzaría un sistema aislado cuando se liberase alguna restricción interna. Para ello, además de los principios generales de conservación de la cantidad de sustancia, cantidad de movimiento y energía, y del aumento de entropía, basta con conocer cómo varía un potencial termodinámico en función de sus variables propias, p.e.  $G=G(T,p,\mu_i)$ .

Para un sistema simple compresible, en lugar de un potencial se pueden usar dos ecuaciones de estado o tres coeficientes termodinámicos, aunque lo más corriente es usar la ecuación de estado  $f(p,V,T)=0$  y el coeficiente  $c_p(T,p_0)$ , por facilidad de medida. Para  $V(p,T)$  se mide el volumen del sistema presurizando con mercurio calentado eléctricamente, midiendo a la vez

$p$  y  $T$ ; para  $c_p(T, p \rightarrow 0)$  (que corresponde al límite de gas ideal) se evalúa espectroscópicamente con la Termodinámica estadística, que da más precisión que la calorimetría. Hoy día, con la disponibilidad del cómputo por ordenador, es normal disponer de los datos en forma de un desarrollo en serie, que para las sustancias condensadas (particularmente los sólidos) suele ser  $V(T, p) = \sum \sum a_{ij} (T - T_o)^i (p - p_o)^j$  y  $c_p(T, p_o) = \sum b_i T^i$ , y en cambio para fluidos compresibles suele darse<sup>2</sup>:

$$Z(\rho_R, T_R) = 1 + \sum_{i=1}^I \sum_{j=0}^{J(i)} a_{ij} \frac{\rho_R^i}{T_R^j} \quad \text{y} \quad \frac{c_p(T_R, p \rightarrow 0)}{RT_{cr}} = \sum_{i=I_1}^{I_2} b_i T_R^i \quad (4.30)$$

siendo  $I$ ,  $J(i)$ ,  $I_1$  e  $I_2$  unas constantes enteras con valores del orden de 10, y  $a_{ij}$  y  $b_i$  unas constantes reales con unas 10 cifras significativas; a  $Z = pV/(RT)$  se le denomina factor de compresibilidad y el subíndice  $R$  indica magnitudes reducidas, las cuales se definen por cociente con las variables correspondientes en el estado crítico del fluido ( $p_{cr}$ ,  $\rho_{cr}$ ,  $T_{cr}$ ). Para dar valores extensivos hace falta además saber la masa molar  $M$  de la sustancia de que se trate.

Para el equilibrio líquido-vapor, aunque la curva de equilibrio  $p_{vapor}(T)$  puede obtenerse de la ecuación de estado calculando el límite de estabilidad, se acostumbra a darla por separado para facilitar su uso. Por supuesto que las curvas de equilibrio de otras fases (sólido-vapor, sólido-líquido y transformaciones alotrópicas sólido-sólido) se han de dar por separado.

Del mismo modo, si bien el  $c_{p, líquido}(T, p)$  podría generarse a partir de  $Z$  con ayuda de (4.20) en la forma:

$$c_p(T, p) = c_p(T, p \rightarrow 0) - R \int_{p \rightarrow 0}^p \left[ 2T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_p + T^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \Big|_p \right] \frac{dp}{p} \quad (4.31)$$

es preferible medirlo directamente. En realidad, para tener mayor exactitud, sobre todo para sustancias volátiles, lo que se mide es la capacidad térmica del líquido saturado a lo largo de la línea de saturación,  $c_{sat}$ , que se define por:

$$c_{sat} = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_{sat} \quad (4.32)$$

y que no coincide con  $c_p$  ni con  $\partial h / \partial T \Big|_{sat}$ , pero que se aproxima mucho a ellos lejos del punto crítico, como se deduce de las relaciones:

$$c_{sat} = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p + T \frac{\partial s}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{sat} = c_p - \alpha T v \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{sat} \quad (4.33)$$

2. Por ejemplo en las excelentes monografías de Sychev et al., "Thermodynamic properties of...", Wiley, 1987.

$$\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_{sat} = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{sat} = c_p + v \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{sat} \quad (4.34)$$

Además, si cambia la composición del sistema es necesario añadir  $i-1$  ecuaciones de estado químicas (siendo  $i$  el número de especies variables).

Análogamente, cuando tienen lugar reacciones químicas dentro del sistema se necesita conocer la entalpía de formación de los compuestos y la entropía de cada especie en un estado termodinámico de referencia (aunque esta última es deducible a partir de las capacidades térmicas y las entalpías de cambio de fase).

Por otra parte, muchos de estos datos se pueden generar a partir de modelos teóricos elementales (p.e. pensando que las sustancias condensadas son incompresibles y los gases son gases ideales y para todos el  $c_p$  es constante y viene dado por el principio de equipartición de la energía de los modos microscópicos) o bien por correlaciones más o menos empíricas ajustadas con un número más o menos grande de puntos experimentales.

El resultado de los experimentos suele ser una tabla de valores con un cierto margen de incertidumbre. Para la mejor interpretación de estos datos por el usuario se utiliza la representación gráfica de las propiedades en los llamados diagramas termodinámicos, de los cuales los más utilizados para fluidos son el  $T-s$ , el  $p-h$ , el  $h-s$  y el  $p-T$ . Para el trabajo con ordenador no es práctico el manejo de tablas ni gráficos sino de expresiones algebraicas como las expuestas anteriormente.

En resumen, la Termodinámica necesita conocer una función potencial, como  $s=s(u,v)$ , pero a la hora de proponer modelos conviene tener presente que no vale cualquier función (debe verificar  $\partial s / \partial u|_v > 0$ ,  $\partial^2 s / \partial u^2|_v < 0$ , etc), y, en cualquier caso, en la práctica, toda función  $s(u,v)$  o  $v(T,p)$  tiene su rango de validez física acotado ya que, p.e. se supone que no hay cambio de composición y la experiencia enseña que siempre aparecen cambios de composición al aumentar suficientemente la temperatura.

### Diagramas de propiedades de sustancias puras

Como ya se ha dicho, aunque el conocimiento de las fuerzas de interacción entre las partículas microscópicas suministraría toda la información sobre las propiedades macroscópicas de equilibrio (y también las de no equilibrio), ese camino es impracticable en la mayoría de los casos y hay que recurrir a la experimentación en algunos puntos y la interpolación entre ellos, suministrando ajustes experimentales en forma tabulada, gráfica o algebraica.

Con relación a la palabra sustancia, conviene aclarar algunos términos. Llamamos sustancia a una materia de composición química definida (agua pura, agua salada con 3% de sal común, aire seco, aire húmedo), que puede ser extremadamente complicada (como el ácido desoxirribonucleico, DNA) aunque nos limitaremos a las de fórmula sencilla si tienen lugar cambios de fase o de composición. Material es un concepto más amplio: madera, plástico,



vidrio. Sólido es todo material que ofrece resistencia a la deformación, y puede ser cristalino (mono- o poli-) o amorfo (vidrios y plásticos), aunque sólo los sólidos monocristalinos están en verdadero equilibrio termodinámico. Fluido es un material que fluye (pasa a través de aberturas) fácilmente, aunque opone resistencia a la velocidad de deformación y puede distinguirse entre líquidos (cuya densidad no puede variar mucho y por tanto presenta interfases cuando el volumen propio es menor que el del recipiente) y gases (que tienden a ocupar todo el volumen disponible). Partícula es una porción pequeña de materia con todas sus propiedades, pero sin dimensiones relevantes (la escala intermedia explicada en el Cap. 2).

Es interesante notar que la materia puede presentarse en estado sólido desde 0 K hasta temperaturas elevadas (si se aumenta adecuadamente la presión) y también en estado gaseoso puede estar a prácticamente cualquier temperatura (excepto cerca de 0 K que siempre está condensada), y sin embargo el estado líquido sólo se presenta en un intervalo estrechísimo de temperaturas, aproximadamente entre la temperatura del punto triple  $T_{tr}$  y la del punto crítico  $T_{cr}$  (aunque depende de la presión), y que  $T_{tr}$  es del orden de la mitad de  $T_{cr}$  para muchas sustancias.

Aunque desde el punto de vista ingenieril se acostumbra a dividir las sustancias en sólidos (de gran interés en diseño de estructuras, pero de escaso interés para el análisis energético) y fluidos, si los fluidos están lejos del estado crítico, para una descripción termodinámica simplificada es mejor agrupar en gases (sustancias fácilmente compresibles, incluyendo vapores) y sustancias condensadas (de baja compresibilidad: sólidos y líquidos). El modelo termodinámico más sencillo es:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Para sustancias condensadas: modelo de sólido / líquido perfecto: } \rho = cte, c_p = cte \\ \text{Para sustancias dispersas: modelo de gas perfecto} \end{array} \right\} \rho = \frac{p}{RT}, c_p = cte \quad (4.35)$$

Por supuesto que este modelo simplificado sólo será válido (es decir, suficientemente aproximado) en un intervalo adecuado de temperaturas y presiones, lo cual se podrá comprobar con ayuda de los gráficos experimentales o de otros modelos más completos.

Así, para el agua se pueden usar los siguientes datos:

Hielo ( $T < T_{fusión} = 273 \text{ K}$ ):  $\rho = 910 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $c_p = 2100 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , y la entalpía de fusión  $h_{st} = 0,35.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ , pudiendo aproximar la curva de saturación sólido/vapor por  $\ln(p/p_o) = 22,5(1 - T_o/T)$ , siendo  $p_o = 0,6 \text{ kPa}$  y  $T_o = 273 \text{ K}$ .

Agua (entre 273 K y la  $T_{vap}$  a esa presión):  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$  y  $c_p = 4200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , pudiendo aproximar la curva de saturación líquido/vapor por  $\ln(p/p_o) = 13,8(1 - T_o/T)$ , siendo  $p_o = 100 \text{ kPa}$  y  $T_o = 373 \text{ K}$ .

Vapor (para  $T > T_{vap}$  a esa presión):  $\rho = p/(RT)$  con  $R = 462 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  y  $c_p = 1800 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , pudiendo aproximarse la entalpía de vaporización por  $h_{lv} - h_{lv,o} = -a(T - T_o)$ , siendo  $h_{lv,o} = 2,26.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ ,  $a = 2400 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  y  $T_o = 373 \text{ K}$ .

En la Fig. 4.2 puede verse un diagrama de fases del agua, y en la Fig. A3.2 (Apéndice 3) se presenta el diagrama  $h-s$  (llamado de Mollier) de las propiedades del agua.

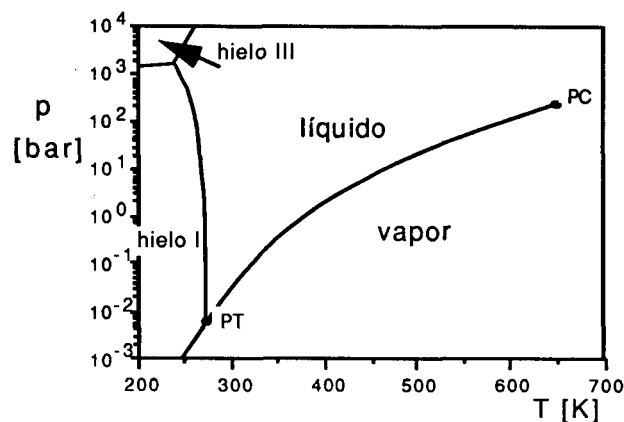


Fig. 4.2. Diagrama de las fases del agua.

El aire es una mezcla gaseosa, pero si no varía su composición (no hay adición de especies ni segregación por licuación del vapor de agua) se puede tratar como sustancia pura con las siguientes propiedades:  $\rho = p/(RT)$  con  $R=287 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  y  $c_p=1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Las sustancias compresibles (gases y vapores) son las de mayor interés termodinámico, ya que al comunicar calor a una sustancia condensada apenas puede realizarse trabajo, mientras que si se trata de un gas el trabajo puede ser grande; inversamente, al aumentar la presión de una sustancia condensada apenas aparecen efectos térmicos, mientras que en una sustancia gaseosa son muy importantes.

Los diagramas termodinámicos se usan, además de para presentar los datos de las sustancias, para esquematizar los estados (puntos en los diagramas) y los procesos que sufre la sustancia de trabajo en las aplicaciones (en rigor sólo se podrían representar los procesos cuasiestáticos, es decir, las sucesiones de estados de equilibrio, pero se representan también los procesos irreversibles como líneas rectas que ligan los estados de equilibrio para visualizar mejor la evolución).

### Modelo de estados correspondientes

Ya en 1873, partiendo de los experimentos de Andrews sobre el estado crítico líquido/vapor, van der Waals observó que el comportamiento termodinámico de las sustancias puras era similar si se comparaban estados correspondientes, es decir, si se comparaban estados con las mismas variables reducidas (cociente entre el valor en el estado actual y en el estado crítico). Esto no es exacto, sino sólo aproximado; p.e.,  $Z_{cr}(\text{agua})=0,232$ ;  $Z_{cr}(\text{amoníaco, alcoholes, acetona})=0,24\dots 0,26$ ;  $Z_{cr}(\text{hidrocarburos})=0,26\dots 0,28$ ;  $Z_{cr}(\text{gases permanentes})=0,28\dots 0,30$ . Sería exacto si bastara con dos parámetros (respecto a los cuales se adimensionalizaría) para describir el estado de una sustancia (dos constantes en la ecuación de estado o dos parámetros microscópicos como en el potencial de Lennard-Jones (1926),  $e=e_o[(r_o/r)^{12}-2(r_o/r)^6]$ ), siendo  $e_o$  y  $r_o$  la energía y la distancia de interacción características, pero eso sólo es verdad para gases monoatómicos a bajas presiones.

Para este modelo aproximado de estados correspondientes podría haberse elegido cualquier ecuación de estado con sólo dos constantes propias de la sustancia, como la ecuación de van der Waals, y eliminar las constantes (p.e. imponiendo que la isoterma crítica en el diagrama  $p$ - $v$  presenta un punto de inflexión horizontal), con lo que se tendría en este caso

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{vRT} \rightarrow Z = \frac{1}{1 - \frac{1}{3v_R}} - \frac{9}{8v_R T_R} \quad (4.36)$$

Pero esa ecuación de estados correspondientes (propuesta por van der Waals) no se utiliza porque da muy mala aproximación (en particular, daría un  $Z_{cr}=0,38$  muy alejado de los valores reales) y lo que se utiliza es un ajuste gráfico de las propiedades de varias sustancias, eligiendo la línea de saturación de tal manera que  $Z_{cr}=0,27$  (Hougen y Watson 1900), el cual se presenta en la Fig. A3.1 (Apéndice 3). Aunque varía de una sustancia a otra, la incertidumbre típica en la  $Z(p_R, T_R)$  en la zona gaseosa es del orden de  $\pm 5\%$ . A veces también se añade en este gráfico la familia de curvas de volumen específico pseudo-reducido, definido como  $v'_R = v/[RT_{cr}/p_{cr}]$ , y no como  $v/v_{cr}$ , por la dificultad de medir el volumen crítico,  $v_{cr}$ .

No hay que olvidar que para completar los datos que necesita la Termodinámica se necesita, además de la ecuación de estado  $f(p, v, T)=0$ , que en este caso se presenta en forma gráfica, la función  $c_p(T, p \rightarrow 0)$ . El modelo de estados correspondientes da errores grandes en la región crítica (ya se ha visto la variedad de valores de  $Z_{cr}$ ) y en la región líquida, pero proporciona un método sencillo de aproximar las propiedades de sustancias cuando los datos experimentales son escasos (aquí basta saber la presión y temperatura críticas). En particular, proporciona la curva de saturación, la cual se puede aproximar por:

$$\ln p_R = K \left( 1 - \frac{1}{T_R} \right) \quad \text{con } K \approx 6 \quad \text{para } \frac{T_{tr}}{T_{cr}} \approx 0,6 < T_R < 1 \quad (4.37)$$

propuesta por Guggenheim y representada en la Fig. 4.3, siendo  $T_{tr}$  la temperatura del punto triple (que es del orden de  $0,6T_{cr}$ ). También se puede utilizar para tener una idea aproximada de la curva de inversión, que es la que separa la región de enfriamiento isentálpico de la de calentamiento isentálpico; es decir, aquella donde se anula el coeficiente de Joule-Thomson (1852)  $\mu_{JT} = dT/dp|_h = (\alpha T - 1)v/c_p$ , la cual se ha representado en la Fig. 4.3 y puede aproximarse por  $p_{R, inversión} = 24,2 - 18,5/T_R - 0,825T_R^2$ . Hoy día, con la disponibilidad de ordenadores, todas estas correlaciones aproximadas han quedado relegadas a un segundo término.

Es importante resaltar que, independientemente de la ecuación de estado que se utilice, habrá que determinar variaciones de otras funciones de estado como la entalpía o la entropía, y el procedimiento es siempre el mismo: se elige un camino de integración sencillo (al ser funciones de estado, el resultado no depende del camino, así que se elige un camino isobárico mientras varía la  $T$  e isoterma mientras lo hace la  $p$ ; Fig. 4.4) y se calcula p.e. el  $\Delta h$  a partir de:

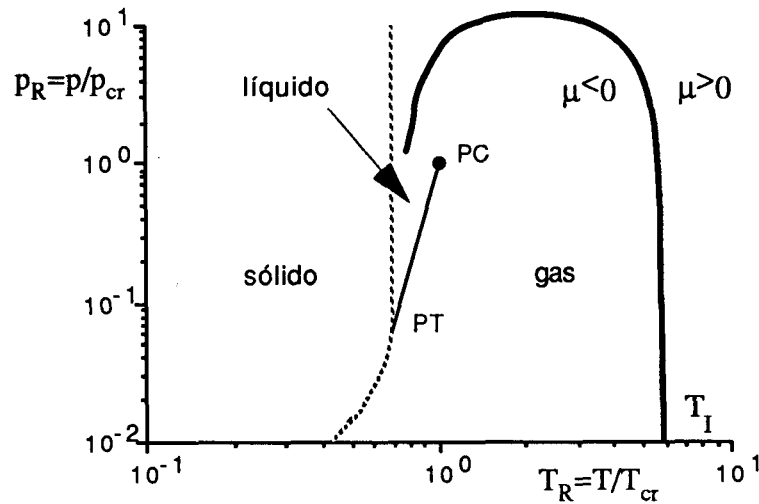


Fig. 4.3. Diagrama de fases de una sustancia genérica con el modelo de estados correspondientes. La línea gruesa corresponde a las temperaturas de inversión.

$$h_2(T_2, p_2) - h_1(T_1, p_1) = \int_{T_1, p_1}^{T_2, p_1} c_p(T, p_1) dT + \int_{T_2, p_1}^{T_2, p_2} [1 - \alpha(T_2, p) T_2] v(T_2, p) dp \quad (4.38)$$

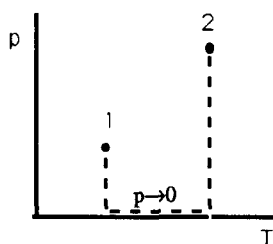
que también se puede poner de una forma general para cualquier función de estado  $Z=Z(p, T)$  como

$$h_2(T_2, p_2) - h_1(T_1, p_1) = \int_{T_1, p_1}^{T_2, p_1} c_p(T, p_1) dT - RT_{cr} \int_{T_2, p_1}^{T_2, p_2} \frac{\partial Z}{\partial T_R} \bigg|_p \frac{dp_R}{p_R} \quad (4.39)$$

Nótese que si el camino de integración se modifica para que la presión sea muy baja mientras varía la temperatura (Fig. 4.4), es decir, se empieza por un camino isoterma hasta presiones bajas, se pasa isobáricamente de  $T_1$  a  $T_2$  y se eleva la presión otra vez isotérmicamente, la variación de las funciones de estado como la entalpía se pueden descomponer en tres sumandos:

$$\begin{aligned} h_2(T_2, p_2) - h_1(T_1, p_1) &= \\ &= [h_2(T_2, p \rightarrow 0) - h_1(T_1, p \rightarrow 0)] + [h_2(T_2, p_2) - h_2(T_2, p \rightarrow 0)] - [h_1(T_1, p_1) - h_1(T_1, p \rightarrow 0)] = \\ &= h_2^{id} - h_1^{id} - (h^{id} - h)_2 + (h^{id} - h)_1 = \Delta h^{id} - \Delta h_2^{cc} + \Delta h_1^{cc} \end{aligned} \quad (4.40)$$

donde el primero sólo depende del comportamiento como gas ideal y los otros dos son correcciones por efectos de compresibilidad (cc) no ideal que, como se puede apreciar en (4.39) sólo dependen de  $Z(p, T)$ , por lo cual y para evitar tener que hacer esas integraciones en cada problema concreto, conviene tener expresiones (gráficas o algebraicas) ya integradas. Dichas correcciones por compresibilidad calculadas a partir del gráfico de estados correspondientes se presentan en la Fig. A3.1b para la entalpía y en la Fig. A3.1c para la entropía.


 Fig. 4.4. Camino de integración más conveniente cuando es dato  $c_p(T, p \rightarrow 0)$ .

El modelo de estados correspondientes fue mejorado por Pitzer utilizando un parámetro más, llamado factor acéntrico  $\omega$ , definido por

$$\omega = -1 - \log_{10} \frac{p_{sat}|_{T_R=0,7}}{p_{cr}} \quad (4.41)$$

que es prácticamente nulo para moléculas esféricas como el metano (nótese en la Fig. A3.3 que  $p_{R,sat}(T_R=0,7) \approx 0,1$ ). Este nuevo parámetro se obtenía experimentalmente a partir de la temperatura de ebullición. De esta forma se podía poner  $Z=Z'+\omega Z''$  siendo  $Z'$  y  $Z''$  funciones (gráficas o algebraicas) independientes de la sustancia. Como ya se ha indicado, en la actualidad el modelo de estados correspondientes ha perdido vigencia y mucho más sus complicadas extensiones.

### Ecuaciones de estado algebraicas

Ec. de Clapeyron (1834):

$$Z \equiv \frac{pv}{RT} = 1 \quad (4.42)$$

Ec. de van der Waals (1875):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{vRT} \quad (4.43)$$

más conocida en la forma  $(p+a/v^2)(v-b)=RT$ , donde  $a$  y  $b$  son constantes propias de cada sustancia que, aunque inicialmente se propuso obtenerlas a partir de los datos moleculares, en la práctica hay que recurrir a su determinación experimental. Se demuestra que la llamada temperatura de Boyle vale  $T_{Boyle}=a/(bR)$ , la de inversión es el doble,  $T_{inversión}=2a/(bR)$  y la  $h_v \approx 2a/b$ .

Ec. de Berthelot (aproxima más que la de van der Waals):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{vRT^2} \quad (4.44)$$

Ec. de Redlich-Kwong (1949; es la mejor de las ecuaciones con dos parámetros):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{(v+b)RT^{3/2}} \quad (4.45)$$

Ec. de Dieterici:

$$Z = \frac{v}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{vRT}\right) \quad (4.46)$$

Ec. de Beattie-Bridgman:

$$Z = 1 + \frac{A(v,T)}{v} + \frac{B(v,T)}{v^2} + \frac{C(v,T)}{v^3} \quad (4.47)$$

donde las funciones  $A$ ,  $B$  y  $C$  sólo dependen de cinco constantes propias de cada sustancia.

Ec. del virial (del latín vis=fuerza), propuesta por Kamerlingh-Onnes en 1912:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (4.48)$$

Como criterio global de bondad de estas ecuaciones, puede utilizarse el ajuste con los datos experimentales de la curva de inversión por ellas definida. Hoy día, con los ordenadores, estas ecuaciones han perdido utilidad (se utilizan los ajustes empíricos  $Z=1+\sum\sum a_{ij}\rho R^i/T R^j$  antes mencionados), y tan sólo la de van der Waals sigue usándose como ejemplo cualitativo del comportamiento real de los fluidos.

### Capacidad térmica de gases a bajas presiones

Ya se ha dicho que en muchos casos, sobre todo si el intervalo de temperaturas no es muy grande,  $c_p$  puede considerarse constante y su valor (del orden de  $10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) dado por el principio de equipartición de la energía de los modos microscópicos ( $c_p/R=(f+2)/2$ , siendo  $f$  el número de grados de libertad de movimiento de la molécula), o bien por correlaciones más o menos empíricas ajustadas con un número más o menos grande de puntos experimentales, o basadas en datos espectroscópicos; en el Cap. 21 se puede encontrar una introducción a este método. Hoy día se encuentran disponibles correlaciones del tipo de (4.30) con incertidumbres menores del 0,1% entre 200 K y 2000 K para muchas sustancias. En la Tabla A3.6 (Apéndice 3) se recogen algunas correlaciones de este tipo:  $c_p(T,p \rightarrow 0)$ .

### Bancos de datos

Hoy día existen múltiples bancos de datos de propiedades termodinámicas (nos referimos a las de equilibrio, para distinguirlas de las propiedades térmicas en general, donde se incluyen las de no equilibrio) accesibles por ordenador. Debido a la gran disparidad de ajustes empíricos de los datos experimentales y a los diferentes requisitos de precisión, la presentación de datos no es estándar y su utilización suele demandar el desarrollo de algunas

rutinas de usuario. En general, figuran los datos siguientes: masa molar, temperatura de fusión y de ebullición, temperatura, presión y volumen críticos, densidad del sólido y el líquido, ecuación de estado algebraica o gráfico de estados correspondientes, capacidad térmica de sólido, líquido y gas, curvas de presión de saturación de sublimación y vaporización, entalpías de cambio de fase, punto triple, temperatura de inversión, entalpía de formación y entropía absoluta. En ausencia de ecuación de estado particular, suele utilizarse la de Redlich-Kwong con las constantes en función de las propiedades críticas (aunque los errores pueden ser apreciables; p.e., con este modelo  $Z_{cr}=1/3$ ):

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{(v+b)RT^{3/2}} \quad \text{con} \quad a = \frac{1}{9(2^{1/3}-1)} \frac{R^2 T_{cr}^{5/2}}{p_{cr}} \quad \text{y} \quad b = \frac{2^{1/3}-1}{3} \frac{RT_{cr}}{p_{cr}} \quad (4.49)$$

### Relaciones que suministra la Termodinámica

La Termodinámica clásica es una ciencia empírica que se desarrolló a mediados del siglo XIX, como confluencia de los estudios calorimétricos de los físicos y de los de optimización de motores térmicos de los ingenieros del siglo anterior, cuando todavía no se comprendía la naturaleza de la materia, lo cual le dio su gran poder y a la vez su gran debilidad: la Termodinámica clásica es válida para cualquier modelo de la estructura de la materia (clásico, cuántico, futurible), pero esa ciencia empírica es incapaz de explicar las múltiples paradojas que surgen en su desarrollo (paradoja de Gibbs, diablillo de Maxwell) y no aclara los conceptos que utiliza, especialmente la función entropía, que siglo y medio después de su introducción, sigue apareciendo como un artificio termodinámico incomprensible para la mayoría de las personas (incluidos los estudiantes de termodinámica).

Los Principios (verdades experimentales que no requieren demostración) en los que se basaba la Termodinámica clásica se pueden resumir así:

**Principio Cero:** existe una función, que llamamos temperatura, que caracteriza el estado térmico del sistema, tal que si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, también lo están entre sí (Maxwell-1870).

**Primer Principio:** existe una función, llamada energía, que no varía en la evolución que sigue a la liberación de restricciones en un sistema aislado. Si el sistema realiza un proceso cíclico, la energía neta intercambiada en forma de calor y en forma de trabajo son numéricamente iguales (y de signo contrario), lo que indica que se puede definir un equivalente mecánico del calor (Joule-1842).

**Segundo Principio:** no se puede extraer indefinidamente (cíclicamente) trabajo a partir de una sola fuente térmica (Carnot-1824) y ello implica que existe una función, que llamamos entropía, que siempre aumenta en la evolución que sigue a la liberación de restricciones en un sistema aislado (Clausius-1857).

Tercer Principio: la función entropía tiende a 0 cuando la temperatura (absoluta) tiende a 0, para toda sustancia en equilibrio termodinámico (Nernst-1906). Este principio sólo se utiliza en la Termodinámica química.

A partir de estos principios fenomenológicos, ¿qué conclusiones o resultados proporciona la Termodinámica? Ya lo hemos visto en las consecuencias del equilibrio y la estabilidad; por ejemplo:

1. Para toda sustancia  $c_v > 0$ ,  $\kappa > 0$  (pero  $\alpha \geq 0$ ),  $c_p/c_v > 1$ ,  $c_p - c_v = \alpha^2 v T / \kappa$ ,  $c = 1/(\rho \kappa)^{1/2}$ .
2. En los cambios de fase de sustancias puras  $dp/dT|_{sat} = \Delta h_{sat} / (T \Delta v_{sat})$ .
3. En un sistema reactante  $\partial(g_r/T)/\partial(1/T)|_p = -h_r$  y también  $\partial \Delta h_r / \partial T|_p = \sum v_i c_{p_i}$ .
4. Para la fuerza electromotriz de una pila electroquímica  $\partial(\mathcal{E}/T)/\partial(1/T)|_p = h_r / (Ze)$  siendo  $Ze$  la carga eléctrica molar.
5. A presiones bajas y en disoluciones muy diluidas muchas propiedades son coligativas (son proporcionales al número de partículas y no a sus características propias).

## RECAPITULACION

1. Se definen nuevas funciones termodinámicas como combinación de las anteriores ( $H=U+pV$ ,  $F=U-TS$ ,  $G=H-TS$ ), y se deducen cuáles son sus variables propias (aquellas respecto de las cuales se preserva toda la información contenida en la Ec. de Gibbs).
2. Se presentan formulaciones alternativas a la ecuación del equilibrio termodinámico  $S_{aislado} = S(U, V) = S_{m\acute{a}x}$ , en función de los nuevos potenciales termodinámicos. ( $G_{sist}(T, p) = G_{m\acute{i}n}$  a  $T=cte$  y  $p=cte$ ).
3. Se deducen las relaciones de Maxwell (igualdad de las derivadas segundas cruzadas de una función potencial), se definen varios coeficientes termodinámicos (nuevas variables de estado que suelen variar poco) y se establecen relaciones entre ellos.
4. Se deducen las expresiones generales de las variaciones de las funciones termodinámicas en términos de temperaturas y presiones:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v dp, \quad dv = \alpha v dT - \kappa v dp, \quad dh = T ds + v dp = c_p dT + (1 - \alpha T) v dp$$

se introduce el factor de compresibilidad  $Z = pv/(RT)$ , se vuelven a deducir las variaciones de  $h$  y  $s$  en función de  $Z$ , y se relaciona con los términos de corrección por compresibilidad.

5. Se establece claramente cuántos datos termodinámicos son necesarios para especificar el comportamiento en el equilibrio de una sustancia (relaciones constitutivas de equilibrio); normalmente se da la ecuación de estado  $f(p, v, T) = 0$  y el coeficiente  $c_p(T, p \rightarrow 0)$ .



6. Se presentan varios modelos termodinámicos para aproximar el comportamiento real de las sustancias: modelo de gas perfecto, modelo de líquido o sólido perfecto, modelo de gas ideal, modelo de líquido o sólido ideal, modelo de van der Waals, modelo de Redlich Kwong, modelo de estados correspondientes, diagrama de Mollier, diagrama  $p-h$ , etc.
7. Se exponen los principios de la Termodinámica clásica.

**PROBLEMAS**

4.1. Demostrar la relación de Mayer generalizada,  $c_p - c_v = vT\alpha^2/\kappa$ , a partir de sus definiciones.

Sol.:  $T\partial s/\partial T|_p = T\partial s/\partial T|_v + T\partial s/\partial v|_T \partial v/\partial T|_p$  y de  $df = -sdT - pdv$  se tiene que  $\partial s/\partial v|_T = \partial p/\partial T|_v = \alpha/\kappa$ .

4.2. Se pretende describir el comportamiento termodinámico de cierto líquido mediante las ecuaciones de estado  $V(T,p) = V_o - Ap + BT$  y  $U(T,p) = U_o + CT + Dp - BpT$ , siendo  $A, B, C, D, V_o$  y  $U_o$  constantes a determinar experimentalmente. Se pide:

- a) Determinar para qué valores de las constantes puede ser válido el modelo.
- b) Calcular  $c_p, \alpha, \kappa, \Delta h$  y  $\Delta s$  en función de  $T$  y  $p$ .

Sol.: a)  $V_o > 0, A = 0$ , cualquier  $B, C > 0, D = 0, U_o$  no influye; b)  $c_p = C, \alpha = B/v, \kappa = 0, \Delta H = C\Delta T + V_o\Delta p, \Delta S = C\ln(T/T_o) - B\Delta p$ .

4.3. Se pretende describir el comportamiento termodinámico de cierto fluido mediante la función  $h = Ae^{Bs}p^C + Dp$  donde  $A, B, C$  y  $D$  son constantes a determinar experimentalmente. Se pide:

- a) Calcular  $c_p, \alpha, \kappa, \Delta h$  y  $\Delta s$  en función de  $T$  y  $p$ .
- b) 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?

Sol.: a)  $c_p = 1/B, \alpha = C/(Bpv), \kappa = CT/B, \Delta h = (1/B)\Delta T + D\Delta p, \Delta s = (1/B)\ln(T/T_o) - (C/B)\ln(p/p_o)$ ; b) aunque para cada ensayo hay dos ligaduras ( $\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$  y  $T_1/B + Dp_1 = T_2/B + Dp_2$ , con  $\rho = (CT/Bp + D)^{-1/2}$ ) y hay que determinar 3 constantes ( $B, C$  y  $D$ , ya que  $A$  no influye), convendrá hacer más de los 2 ensayos mínimos, para reducir el error experimental.

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

- a) Demostrar que las isobaras son rectas en la región bifásica.
- b) Calcular la pendiente de la línea de vapor saturado a bajas presiones y compararla con la del diagrama de Mollier del agua.
- c) Calcular la variación de pendiente de las isobaras a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
- d) Calcular la variación de pendiente de las isotermas a un lado y otro de la curva de vapor saturado.
- e) ¿Cómo se calculan volúmenes específicos a partir de las isobaras?

Sol.: a)  $\partial h/\partial s|_p = T$ ; b)  $\partial h/\partial s|_{sat} = T/(1 - h_{lv}/c_p T)$ ; c)  $\partial h/\partial s|_p = T$  por ambos lados; d)  $\partial h/\partial s|_T = T$  en la región bifásica y  $\partial h/\partial s|_T = T - 1/\alpha$  fuera; e)  $v = \partial h/\partial p|_s$ , aproximándolo por el cociente incremental obtenido gráficamente.

- 4.5. Utilizando la ecuación de van der Waals, pero con las constantes  $a$ ,  $b$  y  $R$  determinadas con las condiciones en el punto crítico, se pide:
- Calcular  $a$ ,  $b$  y  $R$  en función de  $T_{cr}$ ,  $p_{cr}$  y  $v_{cr}$ .
  - Expresión del factor de compresibilidad en función de las magnitudes reducidas.
  - Temperatura de Boyle y comparación con la del diagrama generalizado de compresibilidad.
  - Temperatura de inversión y comparación con la del diagrama generalizado de compresibilidad.

Sol.: a)  $a = 3p_{cr}v_{cr}^2$     $b = \frac{v_{cr}}{3}$     $R = \frac{8p_{cr}v_{cr}}{3T_{cr}}$ ; b)  $Z = \frac{v_R}{v_R - \frac{1}{3}} - \frac{9}{8v_R T_R}$ ; c)  $T_{R_B} = \frac{27}{8}$ ;  
d)  $T_{R_I} = \frac{27}{4}$ .

- 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:
- 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.
  - 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  $T_R = 0,75$ .
  - Calcular la temperatura de vaporización a 1 MPa con dicho modelo y comparar el resultado con los datos reales.
  - Aproximar la curva de entalpía de vaporización en función de la temperatura que se obtendría del modelo de estados correspondientes, por la expresión  $h_{lv}/RT_{cr} = A(1 - T_R)^{1/2}$ , determinando  $A$  por ajuste en el punto  $T_R = 0,75$ .
  - Calcular  $h_{lv}$  a 1 MPa con el modelo anterior y compararlo con el del diagrama de Mollier.
  - Indicar cómo se calcularía el punto de máxima entalpía de la línea de saturación en el diagrama  $h-s$  con dicho modelo.
  - Calcular el punto anterior y compararlo con los datos del diagrama de Mollier.

Sol.: a) gráfico  $Z-p_R$  y sus derivados  $h^{id}-h$  y  $s^{id}-s$ ,  $T_{cr}$ ,  $p_{cr}$ ,  $M$  y  $c_p$ ; b)  $K=7$ ; c)  $T_{10}=425$  K,  $T_{real}=453$  K; d)  $A=12$ ; e)  $h_{lv,10}=1900$  kJ/kg,  $h_{lv,real}=2015$  kJ/kg; f)  $h_v = c_{p,vapor}T - \Delta h^{cc} = \text{máx}$ ; g)  $h_{v,máx}=2500$  kJ/kg,  $h_{v,real}=2804$  kJ/kg.

- 4.7. Calcular una expresión que determine la pendiente de las isentrópicas en un diagrama  $p-h$ , a ambos lados de la curva de vapor saturado, en función de las variables  $p$ ,  $v$  y  $T$ .

Sol.:  $\partial p / \partial h|_s^- = \partial p / \partial h|_s^+ = 1/v$ .

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

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

Sol.: a)  $\partial s / \partial T|_p = c_p / T$ ; b) porque su pendiente es positiva y aumenta con la  $T$ ; c)  $\partial s / \partial T|_v = c_p / T - \alpha_2 v / \kappa < \partial s / \partial T|_p$ .

- 4.9. Sabiendo que el volumen específico del agua líquida en un amplio intervalo de presiones y temperaturas puede aproximarse por:

$$v=999,87-6,426 \cdot 10^{-2}(T-T_o)+8,504 \cdot 10^{-3}(T-T_o)^2-6,790 \cdot 10^{-5}(T-T_o)^3-0,45 \cdot 10^{-12}(p-p_o)$$

con  $v$  en  $\text{cm}^3/\text{kg}$ ,  $T_o=273 \text{ K}$  y  $p_o=100 \text{ kPa}$ , se pide:

- Representar gráficamente  $v(T)$  y  $\alpha(T)$  y calcular a qué temperatura es  $v$  mínimo, y el valor de  $v$  en ese punto.
- Presión que se alcanzaría en un recipiente rígido lleno de agua a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $100 \text{ kPa}$  al elevar la temperatura a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Volumen que debería tener un fuelle de expansión a presión ambiente para compensar esa dilatación.

Sol.: a)  $T=3,97 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v=1000 \text{ cm}^3/\text{kg}$ ; b)  $p=22 \text{ MPa}$ ; c)  $\Delta V=2 \text{ litros}$ .

- 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 sustituyendo las constantes  $a$  y  $b$  en función de  $T_{cr}$  y  $p_{cr}$ .

Sol.:  $Z_{cr}=1/3$ ,  $T_B=2,9T_{cr}$ .

- 4.11. En un dispositivo cilindro-émbolo horizontal se tiene  $1 \text{ m}^3$  de dióxido de carbono a  $260 \text{ K}$  y  $100 \text{ kPa}$ , estando la atmósfera exterior a  $288 \text{ K}$  y  $100 \text{ kPa}$ . 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  $260 \text{ K}$  (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 tres 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 calorífica constante  $c_p=800 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para el gas a bajas presiones. Se pide:

- Masa de gas encerrado.
- Calor que recibiría la masa de gas si se atemperase a presión constante.
- Trabajo límite que podría extraerse (a un depósito mecánico reversible) en el proceso de atemperamiento a presión constante.
- Presión en el estado de gas saturado (presión de vapor a  $260 \text{ K}$ ).
- Volumen del gas en el punto de vapor saturado.
- Variación de energía interna, entalpía y entropía entre los estados 1 y 2.
- Trabajo aportado (desde un depósito mecánico reversible) suponiendo una compresión isoterma de 1 a 2.
- Trabajo mínimo necesario para pasar del estado 1 al estado 2 (y criticar la diferencia con el del apartado anterior).
- Expresión general del coeficiente de Joule-Thomson en función del coeficiente de compresibilidad, y valor en el estado 2.
- 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  $T=260$  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  $p_R(v_R)$ .

Sol.: a)  $m=V/v=pV/(ZRT)$ ,  $m_{MGI}=2,04$  kg,  $m_{MEC}=2,06$  kg,  $m_{MvW}=2,05$  kg; b)  $Q|_p=m\Delta h \approx mc_p\Delta T=2.800.(288-260)=46$  kJ en los tres casos; c)  $\Delta\Phi=\Delta U+p_o\Delta V-T_o\Delta S=-2,33$  kJ luego pueden extraerse 2,33 kJ; d) el MGI no sirve, el MEC da directamente  $p_{R,sat}(T_R=0,855)=0,33$ ,  $p_{sat}=2,44$  MPa, para el MvW habría que aplicar la regla de Maxwell; e)  $V=mv$ ,  $V_{MGI}=0,040$  m<sup>3</sup>,  $V_{MEC}=0,031$  m<sup>3</sup>,  $V_{MvW}=0,031$  m<sup>3</sup>; f)  $\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)$ ,  $\Delta H=\Delta H^{id}-\Delta H_2^{cc}+\Delta H_1^{cc}$ ,  $\Delta S=\Delta S^{id}-\Delta S_2^{cc}+\Delta S_1^{cc}$ , con el MGI sale  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ ,  $\Delta S=-1,2$  kJ/K, con el MEC sale  $\Delta U=-58,5$  kJ,  $\Delta H=-82,9$  kJ,  $\Delta S=-1,4$  kJ/K, con el MvW habría que calcular las correcciones por compresibilidad analíticamente con (4.39); g)  $W_u=\Delta E-Q+p_o\Delta V=\Delta H-(p_2-p_1)V_2-T_1\Delta S$ , con el MGI  $W_u=217$  kJ, con el MEC  $W_u=209$  kJ, con el MvW sería parecido; h)  $W_u=\Delta E+p_o\Delta V-T_o\Delta S=\Delta H-(p_2-p_1)V_2-T_o\Delta S$ , con el MGI  $W_u=252$  kJ, que aunque resulta mayor que en el caso anterior es porque allí se hubiera requerido la presencia de un sumidero a  $T<260$  K; i) el coeficiente de Joule-Thomson es:

$$\mu_{JK} \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_h = \frac{(\alpha T - 1)v}{c_p} = \frac{v}{c_p} \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right|_p \longrightarrow \mu_{JK,2} = \frac{0,015}{800} \frac{0,93 - 0,79}{\ln(0,9/0,85)} = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$$

j) ver Fig. P-4.11, en cualquier caso el potencial químico  $\mu$  a lo largo de una isoterma se obtiene integrando:

$$d\mu = -sdT + vdp \xrightarrow{T=cte} \frac{d\mu}{RT} = Z d \ln p$$

y para el modelo de van der Waals se obtiene la expresión paramétrica:

$$\left. \begin{aligned} p_R(v_R) &= \frac{\frac{8}{3}T_R}{v_R - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v_R^2} \\ \frac{\mu(v_R)}{RT} - \frac{\mu_\infty}{RT} &= -\ln \frac{v_R - \frac{1}{3}}{v_{R_\infty} - \frac{1}{3}} + \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_R - \frac{1}{3}} - \frac{1}{v_{R_\infty} - \frac{1}{3}} \right) - \frac{9}{4T_R} \left( \frac{1}{v_R} - \frac{1}{v_{R_\infty}} \right) \end{aligned} \right\}$$

donde la constante de integración puede elegirse libremente y para construir la Fig. P-4.11b se ha tomado  $\mu_\infty / (RT) = \ln p_{R_\infty} \approx \ln [8T_R / (3v_{R_\infty})]$  y se ha empezado a dibujar con  $v_{R_\infty} = 10^3$ .

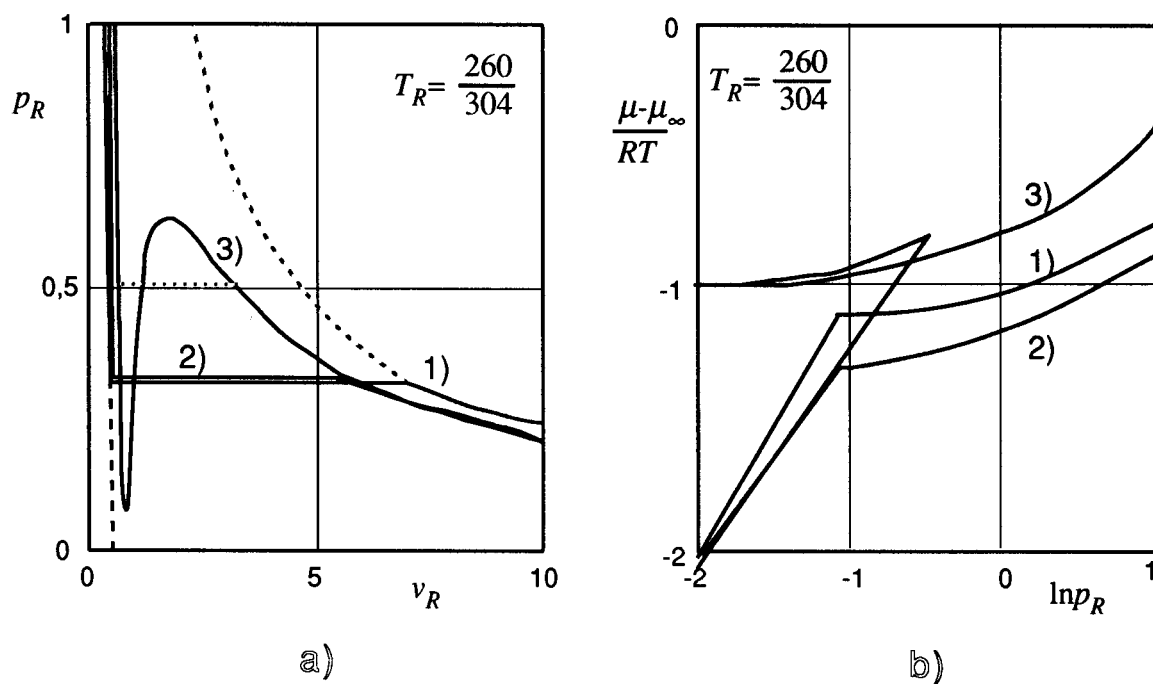


Fig. P-4.11.