



**Materia :** Termodinámica II (Ing. Química) (TF-2323)  
**Fecha :** -  
**Profesor :** H. Guerrero - E. Santiso  
**Problemario** -

---

### **PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FLUIDOS PUROS**

El coeficiente de Joule-Thompson de una sustancia se define como:

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

- a) Halle una expresión para el coeficiente de Joule-Thompson en función del calor específico a presión constante y de propiedades P-v-T.
- b) Calcule el valor del coeficiente de Joule-Thompson para el vapor de agua a 400 °C y 150 kPa utilizando la ecuación de estado de Van der Waals. Asuma que el calor específico a presión constante es constante e igual a 1,8723 kJ/(kg K).
- c) Estime la temperatura que alcanzaría el agua a 150 kPa y 400 °C al expandirse en una válvula hasta una presión de 50 kPa. Compare con el valor obtenido utilizando las tablas de vapor.

## SOLUCION

- a) Puesto que en la definición de  $\mu_j$ , la derivada se evalúa a entalpía constante, es conveniente utilizar la relación cíclica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{(\partial h/\partial P)_T}{(\partial h/\partial T)_P}$$

Reconociendo que  $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$  queda:

$$\mu_j = -\frac{1}{c_p} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$$

Si ahora se utiliza la ecuación fundamental para entalpía, queda:

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dP \Rightarrow \left(\frac{dh}{dP}\right)_T = T \cdot \left(\frac{ds}{dP}\right)_T + v$$

Por último, de la cuarta relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v$$

Con lo que queda:

$$\mu_j = \frac{1}{c_p} \cdot \left[ T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right]$$

- b) Para evaluar la derivada  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$  que aparece en la expresión obtenida para  $\mu_j$  en términos de la ecuación de estado de Van der Waals, es conveniente utilizar de nuevo la relación cíclica:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_v}{(\partial P/\partial v)_T}$$

Para la ecuación de Van der Waals:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2 \cdot a}{v^3}$$

con lo que se obtiene:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{-R \cdot v^3 \cdot (v-b)}{2 \cdot a \cdot (v-b)^2 - R \cdot T \cdot v^3}$$

y, por tanto, de la parte (a):

$$\mu_J = \frac{1}{c_p} \cdot \left[ \frac{-R \cdot T \cdot v^3 \cdot (v-b)}{2 \cdot a \cdot (v-b)^2 - R \cdot T \cdot v^3} - v \right]$$

Para el agua a 150 kPa y 400 °C se obtiene, resolviendo la ecuación de Van der Waals (sólo hay una raíz real puesto que  $T > T_c$ ) que  $v = 2,0673 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Sustituyendo en la expresión obtenida para  $\mu_J$ , queda  $\mu_J = 0,005210 \text{ K/kPa}$ .

c) Para estimar la temperatura final puede asumirse que  $\mu_J$  se mantiene aproximadamente constante durante la expansión, con lo que:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \mu_J \Rightarrow T_2 = T_1 + \mu_J \cdot (P_2 - P_1) = 399,48 \text{ °C}$$

El valor obtenido utilizando las tablas de vapor es de 399,263 °C, lo que indica que el estimado tiene un error del 0,054 %. A pesar de que el modelo es bastante simple, se obtiene una buena aproximación.