④ Un líquido incompresible está encerrado en un cilindro metálico con un pistón y se encuentra inicialmente a presión atmosférica y 80°C. Se comprime con el pistón hasta elevar la presión a 100 atm fijándolo en esta posición. Hallar la nueva temperatura a la cual la presión del líquido vuelve a ser de 1atm. Coeficiente de dilatación cúbica del líquido $5,3\cdot10^{-4}/°C$ y coeficiente de compresibilidad del líquido $50\cdot10^{-6}/atm$.

Solución :

* Denotaremos por $\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z$ la derivada parcial de Y respecto de X manteniendo Z constante.
* Líquido incompresible $\Rightarrow$ transformaciones isócoras, $V=cte \Rightarrow W=0$
* Asumimos que la elevación de la presión de 1atm a 100 atm, con el pistón, se hace con rapidez tal que al cilindro no le da tiempo a intercambiar calor con el ambiente $\Rightarrow$ transformación adiabática $\Rightarrow Q=0$. Aplicando el primer principio de la termodinámica : $\underset{0}{\Delta U} = \underset{0\,(\text{adiabática})}{Q} + \underset{0\,(\text{isócora})}{W} \Rightarrow \Delta T=0$, por lo tanto la situación inicial con la que nos encontramos al fijar el pistón en su posición es de $t_1 = 80°C$ y $P_1 = 100$ atm. Ahora utilizamos los siguientes coeficientes característicos del líquido, que se definen así:
* Coeficiente de dilatación térmica isóbara : $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 5,3\cdot10^{-4}/°C$
* Coeficiente de compresibilidad isoterma : $\kappa = (-)\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 50\cdot10^{-6}/atm$

(-) con signo negativo porque al aumentar la presión disminuye el volumen y κ debe ser positivo.

* Coeficiente de aumento de presión o piezotérmico : $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Existiendo entre ellos la siguiente relación (que demostraremos al final del ejercicio) : $\beta = \frac{\alpha}{P\kappa}$. Como la transformación se lleva a cabo a $V=cte$, del coeficiente piezotérmico se deduce: $\frac{dP}{P} = \beta\, dT$

Sustituyendo la expresión $\beta = \frac{\alpha}{P\kappa}$

$\frac{dp}{\cancel{\rho}} = \frac{\alpha}{\cancel{\rho} \kappa'} dT$. Integremos la ecuación diferencial obtenida asumiendo α y κ' constantes, en el rango de presiones y temperaturas en el que trabajamos: $\int_{P_1}^{P_2} dp = \frac{\alpha}{\kappa'} \int_{T_1}^{T_2} dT$ ∴

∴ $P_2 - P_1 = \frac{\alpha}{\kappa'} (T_2 - T_1) = \frac{\alpha}{\kappa'} (t_2 - t_1)$ donde P_2 = presión final de 1 atm

Despejamos t_2 y resolvemos: $t_2 = t_1 + \frac{\kappa'}{\alpha} (P_2 - P_1) = 80°C + \frac{50 \cdot 10^{-6} / atm}{5{,}3 \cdot 10^{-4} / °C} (1 - 100)\, atm$ ∴

∴ $\boxed{t_2 = 70{,}66°C}$.

* Como hemos visto, entre los tres coeficientes existe la siguiente relación: $\beta = \frac{\alpha}{p \kappa'}$. Demostración: antes de empezar debemos enunciar un teorema relacionado con la diferencial total de una función de varias variables. Sea z = función de x, y; si z es función exacta (función de punto o función de estado) entonces su diferencial total, dz, puede escribirse $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$. Esto lo cumplen V, T, P en una transformación porque son funciones de estado, su variación solo depende del valor que toman en el estado inicial y en el final de la transformación ($\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$) y no del camino que siguen entre ambos. Suponiendo que el sistema experimenta un proceso infinitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro, escribimos dp y dT utilizando el teorema de la diferencial total:

Escribiendo la ecuación de estado como P = función T, V:

$$dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Pero si la ecuación de estado la ponemos como V = función de T, P:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp$$

Sustituyendo la última ecuación en la penúltima:

$$dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp \quad ∴$$

$$∴ \boxed{dp = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dp}$$

Esta ecuación ha de verificarse para todos los conjuntos de valores de dT y dp. Vamos a elegir un par de ellos que nos interesen:

* Para $dT=0$ (isoterma) y $dp\neq 0$, la ecuación queda:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 1 \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

* Y para $dT\neq 0$ y $dp=0$ (isóbara) llegamos a:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \therefore -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Haciendo la sustitución señalada con una flecha y teniendo en cuenta la definición de los tres coeficientes:

$$-\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{p\beta} = \frac{\overbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}^{V\cdot\alpha}}{\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}_{-V\cdot\kappa}} \therefore -p\beta = -\frac{\cancel{V}\alpha}{\cancel{V}\kappa} \therefore \boxed{\beta=\frac{\alpha}{p\kappa}}$$ #