

**100 problemas  
de Termodinámica**

Julio Pellicer  
y José Antonio Manzanares

**100 problemas  
de Termodinámica**

Alianza Editorial

*A mi esposa e hijos.*  
J. P.

*A mis padres.*  
J. A. M.

Reservados todos los derechos. El contenido de esta obra está protegido por la Ley, que establece penas de prisión y/o multas, además de las correspondientes indemnizaciones por daños y perjuicios, para quienes reprodujeren, plagiaren, distribuyeren o comunicasen públicamente, en todo o en parte, una obra literaria, artística o científica, o su transformación, interpretación o ejecución artística fijada en cualquier tipo de soporte o comunicada a través de cualquier medio, sin la preceptiva autorización.

© Julio Pellicer García y José Antonio Manzanares Andreu  
© Alianza Editorial, S. A., Madrid, 1996  
Juan Ignacio Luca de Tena, 15; teléf. 393 88 88; 28027 Madrid  
ISBN: 84-206-8631-X  
Depósito legal: M. 39.272-1996  
Fotocomposición e impresión: EFCA, S. A.  
Parque Industrial «Las Monjas»  
28850 Torrejón de Ardoz (Madrid)  
Printed in Spain

# Índice

	<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
CRÓLOGO.....		XI
TERMOMETRÍA. COEFICIENTES TÉRMICOS.....	1-10	1
TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.....	11-20	31
SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.....	21-30	61
POTENCIALES TERMODINÁMICOS.....	31-40	87
GASES REALES.....	41-50	119
TRANSICIONES DE FASE.....	51-60	143
DISOLUCIONES.....	61-70	165
CICLOS TERMODINÁMICOS. MÁQUINAS TÉRMICAS.....	71-80	191
MISCELÁNEA.....	81-100	223
DICE DE TÉRMINOS.....		293

La experiencia adquirida en el ejercicio de nuestra actividad docente en Termodinámica nos ha permitido concluir que un conocimiento profundo de esta materia sólo puede conseguirse dando una gran relevancia a la enseñanza práctica. En particular, la resolución de problemas es un medio extraordinariamente eficaz para afianzar la teoría. Aunque somos conscientes de la existencia de numerosos libros de problemas sobre Termodinámica, la colección recogida en este texto pretende aportar nuevos elementos docentes a través de la selección de la forma de resolución de los problemas.

La Termodinámica es una parte de la Física cuyo objeto de estudio son problemas de naturaleza muy diversa. Sin embargo, la mayoría de textos de teoría por supuesto, también los de problemas, se han limitado tradicionalmente a un análisis exhaustivo de los sistemas  $p$ - $V$ , dedicando como mucho un capítulo a los llamados «sistemas especiales». Afortunadamente, es cada vez más fácil encontrar en la bibliografía reciente teoría y problemas dedicados al estudio de esos sistemas que tanto interés poseen en otros campos de la Física. Nosotros queremos destacar aquí los problemas propuestos sobre sistemas elásticos, en particular los dedicados al estudio termodinámico del caucho, sustancia cuyo comportamiento está muy próximo al de un gas ideal. También son interesantes aplicaciones a sistemas donde los efectos de la tensión superficial son apreciables. Incluso en sistemas  $p$ - $V$ , hemos preparado algunos enunciados originales de procesos lineales en un diagrama  $p$ - $V$ .

En cuanto a la resolución, se ha evitado dar exclusivamente la visión matemática del problema y hemos insistido en aquellos puntos que creemos más instructivos. Por ello, se han realizado comentarios teóricos apropiados, aplicaciones de técnicas numéricas sencillas, numerosas gráficas explicativas, estimaciones de órdenes de magnitud, etc.

Expresamos, por último, nuestro sincero reconocimiento a aquellos compañeros que nos han cedido algunos originales y/o nos han ayudado a mejorar el texto con sus comentarios y sugerencias. Damos, especialmente, las gracias a los profesores Dr. J. Garrido y Dr. S. Mafé, así como a los profesores Dr. E. Le Baeza y Dra. M.ª A. Gilabert.

Julio PELLICER GARCÍA  
José Antonio MANZANARES ANDRÉS

**Problema 1**

Un termómetro de resistencia de platino permite realizar determinaciones precisas de temperatura a partir de la medida de la resistencia eléctrica  $R$  del termómetro y de la relación temperatura-resistencia. Cuando la temperatura  $t$  viene dada en la escala Celsius, esta relación termométrica se conoce como ecuación de Callendar-Van Dusen y toma la forma

$$t = t_{pt} + \frac{t}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \left[ \delta + \beta \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right],$$

donde

$$t_{pt} = 100^\circ\text{C} \frac{R - R_h}{R_v - R_h}$$

la denominada temperatura de platino y  $R_h$  y  $R_v$  son, respectivamente, los valores de  $R$  en los puntos de hielo ( $0^\circ\text{C}$ ) y de vapor del agua ( $100^\circ\text{C}$ ). Las constantes  $\delta$  y  $\beta$  son características del platino y están relacionadas con el comportamiento no lineal de la relación de  $R$  con  $t$ ; si  $\delta$  y  $\beta$  fuesen nulas, la variación sería lineal y la temperatura de platino coincidiría con la temperatura Celsius. Considerando un termómetro para el que  $R_h = 24,236\ \Omega$  y  $R_v = 34,452\ \Omega$ , pide:

**Solución**

a) determinar las constantes  $\delta$  y  $\beta$  teniendo en cuenta que en los puntos de ebullición normal del azufre (444,674 °C) y del oxígeno (-182,962 °C) la resistencia del termómetro es 67,417  $\Omega$  y 5,927  $\Omega$ , respectivamente, y que  $\beta = 0$  °C para  $t > 0$  °C,

b) representar la resistencia del termómetro en función de la temperatura  $t$  en el rango  $-200$  °C  $< t < 500$  °C y

c) calcular la temperatura correspondiente a una resistencia  $R = 25,186$   $\Omega$ .

a) Para hallar el valor de la constante  $\delta$ , calcularemos previamente la temperatura de platino del punto de ebullición normal del azufre

$$t_{Pt,S} = 100^\circ\text{C} \frac{67,417\Omega - 24,236\Omega}{34,452\Omega - 24,236\Omega} = 422,680^\circ\text{C}. \quad (1)$$

Así, a partir de la ecuación de Callendar-Van Dusen, resulta

$$444,674^\circ\text{C} = 422,680^\circ\text{C} + \delta \frac{444,674^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{444,674^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right), \quad (2)$$

ya que para  $t > 0$  °C se verifica  $\beta = 0$  °C. Por lo tanto,

$$\delta = 1,435^\circ\text{C}. \quad (3)$$

Del mismo modo, para determinar la constante  $\beta$  averiguaremos primero el valor de la temperatura de platino del punto de ebullición normal del oxígeno

$$t_{Pt,O_2} = 100^\circ\text{C} \frac{5,927\Omega - 24,236\Omega}{34,452\Omega - 24,236\Omega} = -179,219^\circ\text{C}. \quad (4)$$

La ecuación de Callendar-Van Dusen

$$\begin{aligned} -182,962^\circ\text{C} &= -179,219^\circ\text{C} + \\ &+ \frac{-182,962^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{-182,962^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \times \\ &\times \left[ 1,435^\circ\text{C} + \beta \left( \frac{-182,962^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5)$$

permite deducir ahora que

$$\beta = -0,6447^\circ\text{C}. \quad (6)$$

b) La relación  $R(t)$  se puede obtener despejando  $R$  de la definición de la temperatura de platino y sustituyendo ésta en función de  $t$  a partir de la ecuación de Callendar-Van Dusen. En efecto, como

$$t_{Pt} = t - \frac{t}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \left[ \delta + \beta \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right] \quad (7)$$

resulta

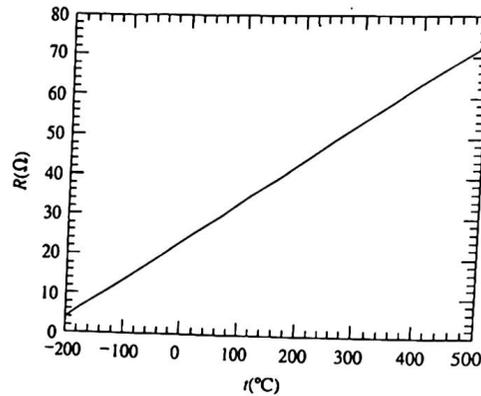
$$\begin{aligned} R &= R_h + (R_v - R_h) \frac{t_{Pt}}{100^\circ\text{C}} = \\ &= 24,236\Omega + 10,216\Omega \frac{t}{100^\circ\text{C}} \times \\ &\times \left\{ 1 - \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \left[ \frac{1,435^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - \frac{0,6447^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

si  $t < 0$  °C y

$$\begin{aligned} R &= 24,236\Omega + 10,216\Omega \frac{t}{100^\circ\text{C}} \times \\ &\times \left[ 1 - \left( \frac{t}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \frac{1,435^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \right] \end{aligned} \quad (9)$$



si  $t > 0^\circ\text{C}$ . La representación pedida aparece en la figura.



c) Para calcular la temperatura  $t$  asociada a la resistencia  $R = 25,186\ \Omega$  lo primero que hemos de hacer es evaluar la correspondiente temperatura de platino

$$t_{Pt} = 100^\circ\text{C} \frac{25,186\ \Omega - 24,236\ \Omega}{34,452\ \Omega - 24,236\ \Omega} = 9,299^\circ\text{C}. \quad (10)$$

Ahora, la temperatura  $t$  debe obtenerse resolviendo la ecuación de Callendar-Van Dusen. Dado que ésta es una ecuación algebraica de cuarto orden en  $t$ , resulta conveniente emplear un método numérico. El más sencillo en este caso consiste, simplemente, en introducir una estimación de  $t$  en la parte derecha de la ecuación y calcular una aproximación mejor al valor exacto. Esta aproximación se vuelve a introducir en la parte derecha de la ecuación y el procedimiento se continúa hasta que el valor de  $t$  no cambie dentro del número de cifras que deseamos. Sólo queda por determinar cuál es la primera estimación de  $t$ . Como tal puede tomarse la temperatura de platino, pues sabemos que  $t$  sería idénticamente igual a  $t_{Pt}$ , si  $R$  variase linealmente con  $t$ , lo cual no está muy alejado del comportamiento mostrado en la figura ante-

rior. Así, las aproximaciones sucesivas al valor de  $t$  correspondiente a  $R = 25,186\ \Omega$  son

$$t^{(1)} = t_{Pt} = 9,299^\circ\text{C}$$

$$t^{(2)} = 9,299^\circ\text{C} + \frac{9,299^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{9,299^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \times \\ \times \left[ 1,435^\circ\text{C} - 0,6447^\circ\text{C} \left( \frac{9,299^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right] = 9,178^\circ\text{C}$$

$$t^{(3)} = 9,299^\circ\text{C} + \frac{9,178^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{9,178^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \times \\ \times \left[ 1,435^\circ\text{C} - 0,6447^\circ\text{C} \left( \frac{9,178^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right] = 9,180^\circ\text{C}$$

$$t^{(4)} = 9,299^\circ\text{C} + \frac{9,180^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \left( \frac{9,180^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \times \\ \times \left[ 1,435^\circ\text{C} - 0,6447^\circ\text{C} \left( \frac{9,180^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C}} \right)^2 \right] = 9,180^\circ\text{C}$$

y la solución final es  $t = 9,180^\circ\text{C}$ .



## Problema 2

La termometría actual, que está basada en la asignación de la temperatura  $T_3 = 273,16\ \text{K}$  al punto triple del agua, ha conducido recientemente al valor experimental de  $373,124\ \text{K}$  para el punto de vapor del agua. Por lo tanto, el intervalo entre los puntos de hielo ( $T_h = 273,15\ \text{K}$ ) y de vapor ( $T_v = 373,124\ \text{K}$ ) no es  $100\ \text{K}$ . Admitiendo que la diferencia de temperatura entre el punto triple y el punto de hielo seguiría siendo de  $0,01\ \text{K}$ , determínese el nuevo valor  $T_3$  que debería adoptarse para el punto triple del agua



### Solución

si quisiésemos que el intervalo entre los puntos de hielo y de vapor fuese de 100,00 K. ¿Cuáles serían entonces las temperaturas  $T'_v$  y  $T'_h$ ? (Ayuda: el cociente  $T'_v/T'_h$  debería mantenerse igual que en la escala actual.)\*

Anteriormente a 1954 la diferencia entre los puntos de hielo y de vapor del agua era, por definición,  $T_v - T_h = 100$  K y su cociente se determinó experimentalmente como

$$\frac{T_v}{T_h} = 1,36610. \quad (1)$$

Resultaba así que los valores de  $T_v$  y  $T_h$  debían ser

$$T_v = 373,15 \text{ K} \quad \text{y} \quad T_h = 273,15 \text{ K}. \quad (2)$$

En la termometría actual, el valor de  $T_v/T_h$  determinado experimentalmente ha cambiado a

$$\frac{T_v}{T_h} = \frac{373,124}{273,15} = 1,36600. \quad (3)$$

Si deseamos que la diferencia entre  $T_v$  y  $T_h$  vuelva a ser de 100 K, hemos de cambiar los valores de  $T_v$  y  $T_h$ . Ahora bien, dado que en la termometría actual la escala de temperaturas sólo requiere de la asignación de un valor a  $T_3$ , dicho cambio de valores de  $T_v$  y  $T_h$  se realizaría modificando la temperatura del punto triple a un nuevo valor  $T'_3$  tal que

$$T'_3 = T'_h + 0,01 \text{ K}, \quad (4)$$

$$T'_v - T'_h = 100,00 \text{ K} \quad (5)$$

\* Basado en los artículos de J. Pellicer y M.\* A. Gilabert publicados en *Rev. Esp. Fis.* 9 (1995) 33 y en *Phys. Educ.* 31 (1996) 52.

y

$$\frac{T'_v}{T'_h} = 1,36600. \quad (6)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones conduce a los valores

$$T'_3 = 273,23 \text{ K}, \quad T'_h = 273,22 \text{ K} \quad \text{y} \quad T'_v = 373,22 \text{ K}. \quad (7)$$



### Problema 3

El cero absoluto es inaccesible y, aun cuando experimentalmente parece que se ha llegado a sus proximidades, igualmente podemos considerar que estamos infinitamente lejos de alcanzarlo. Para hacer más intuitiva esta afirmación, definamos una nueva escala  $T'$  tal que  $T' \rightarrow -\infty$  en el cero absoluto, manteniendo además el valor numérico de la temperatura del punto triple del agua como  $T'_3 = 273,16^\circ\text{N}$  (donde  $^\circ\text{N}$  denota los grados en esta nueva escala de temperatura).

a) Hállese la ecuación que permite la transformación de las temperaturas  $T$  (escala termodinámica) en  $T'$  (escala nueva). (Ayuda: denótese por  $T_0$  la temperatura Kelvin que corresponde a  $0^\circ\text{N}$ .)

b) Constrúyase una tabla de equivalencias entre algunos valores significativos de la temperatura en ambas escalas para  $T_0 = 1 \text{ K}$ .

### Solución

a) Teniendo en cuenta que en el cero absoluto  $T'$  debe tender a  $-\infty$ , es evidente que la nueva escala puede ser de tipo logarítmico. Tomando en consideración, además, que el argumento de un logaritmo es adimen-



sional, la relación entre ambas escalas puede expresarse en la forma

$$T' = m \log_{10} \frac{T}{T_0}, \quad (1)$$

donde  $m$  y  $T_0$  son dos parámetros positivos con dimensiones de temperatura. Obsérvese que para  $T = T_0$  resulta  $T' = 0^\circ\text{N}$  y, por tanto,  $T_0$  representa la temperatura Kelvin que corresponde al cero de la nueva escala.

Tomando  $T'_3 = 273,16^\circ\text{N}$  en el punto triple del agua, la ec. (1) nos permite deducir que

$$m = \frac{T'_3}{\log_{10} \frac{T_3}{T_0}} \quad (2)$$

y así la ec. (1) se transforma en

$$T' = T'_3 \frac{\log_{10} \frac{T}{T_0}}{\log_{10} \frac{T_3}{T_0}} \quad (3)$$

b) Para  $T_0 = 1\text{ K}$ , la ec. (3) genera una escala logarítmica de temperaturas algunos de cuyos valores representativos aparecen en la tabla siguiente.

$T(\text{K})$	$+\infty$	$10^8$	$10^4$	$10^2$	$10$	$1$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-8}$	$0$
$T'(^{\circ}\text{N})$	$+\infty$	$896$	$448$	$224$	$112$	$0$	$-112$	$-224$	$-448$	$-896$	$-\infty$

A modo de conclusión podemos decir que, en principio, es posible definir distintas escalas de temperatura y esto nos permite comprender mejor conceptos como la inaccesibilidad del cero absoluto. Sin embargo, también es cierto que determinados fenómenos físicos se describen mejor en términos de una escala de temperatura que no de otra. Por ejemplo, bajo determinadas condiciones



(denominadas de «inversión de población»), es posible establecer la existencia de temperaturas absolutas negativas en sistemas (realmente subsistemas) de spines nucleares utilizando técnicas de resonancia magnética nuclear. Una escala logarítmica de temperaturas no podría describir estas situaciones.

En la práctica, el subsistema de spines anterior no está completamente aislado sino que forma parte de un sistema que lo contiene (un cristal de fluoruro de litio, por ejemplo) de modo que cuando se alcanza el equilibrio termodinámico entre el subsistema de spines y los átomos del cristal, el sistema total se encuentra a una temperatura absoluta positiva. El lector interesado puede encontrar un tratamiento asequible de los sistemas a temperaturas absolutas negativas en el cap. 28 del libro *Curso de Termodinámica*, de J. Aguilar (Alhambra, 1981), donde además se comenta el uso de escalas alternativas como  $-1/T$ .

#### Problema 4

a) La potencia termoeléctrica  $\alpha$  de un termopar cuyos cables están constituidos por aleaciones metálicas puede ser de varias decenas de  $\mu\text{V/K}$ . Por ejemplo,  $\alpha = 41,0 \mu\text{V/K}$  para el termopar de cromel-alumel. Si en el empleo de este termopar como termómetro la fem se mide con una sensibilidad de  $0,01\text{ mV}$ , ¿cuál es la sensibilidad en K?

b) En el caso de termopares constituidos por semiconductores, la potencia termoeléctrica puede ser de centenares de  $\mu\text{V/K}$ . Por ejemplo, combinando  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tipo p con  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tipo n se obtendrían  $442 \mu\text{V/K}$ . ¿Cuál sería entonces la sensibilidad en K asociada a una sensibilidad de  $0,01\text{ mV}$ ?

c) En realidad los semiconductores no se suelen emplear en termometría como termopares (que desde luego no serían uniones de cables finos, como en el caso de metales o sus aleaciones), sino como ter-



mómetros de resistencia (termistores). Si la resistencia eléctrica de un semiconductor varía en la forma

$$R = A e^{B/T}$$

con  $A = 0,10 \Omega$  y  $B = 3.300 \text{ K}$ , ¿cuál es la sensibilidad en la determinación de temperaturas (próximas a  $300,00 \text{ K}$ ) asociada a una sensibilidad de  $10 \Omega$  en la medida de  $R$ ?

d) Compárese el resultado anterior con el que se obtiene para un termómetro de resistencia de platino en el que

$$R = R_0(1 + at + bt^2),$$

donde  $t$  es la temperatura en  $^\circ\text{C}$ ,  $a = 3,91 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $b = -6,00 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ . Considérese una temperatura  $t = 27,0 \text{ }^\circ\text{C}$  y una sensibilidad de  $0,1 \Omega$  en la determinación de  $R$ .

### Solución

a) Suponiendo comportamiento lineal de la fem con la diferencia de temperaturas entre las uniones del termopar, es decir,  $\varepsilon = \alpha \Delta T$ , la sensibilidad en la medida de la temperatura se obtiene como

$$\delta \Delta T = \frac{1}{\alpha} \delta \varepsilon = \frac{0,01 \text{ mV}}{41,0 \mu\text{V/K}} = 0,24 \text{ K.} \quad (1)$$

Por ejemplo, si una de las uniones estuviese a  $273,15 \text{ K}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y la otra a  $300,00 \text{ K}$ , la lectura de fem sería  $(1,10 \pm 0,01) \text{ mV}$  y la de la diferencia de temperaturas entre las uniones  $(26,85 \pm 0,24) \text{ K}$ . Obsérvese que hemos considerado la sensibilidad del instrumento de medida como error de la media y que, en este caso, el error relativo en la determinación de la fem es igual al error relativo en la determinación de la diferencia de temperatura entre las uniones.



b) En este caso,

$$\delta \Delta T = \frac{1}{\alpha} \delta \varepsilon = \frac{0,01 \text{ mV}}{442 \mu\text{V/K}} = 0,023 \text{ K.} \quad (2)$$

c) La resistencia eléctrica de un semiconductor varía de forma muy acusada con la temperatura debido a la variación en la concentración de electrones o huecos de conducción. En este tipo de termómetros se define un coeficiente de temperatura

$$\beta \equiv \frac{1}{R} \left| \frac{\delta R}{\delta T} \right| = \frac{B}{T^2} = 0,0367 \text{ K}^{-1}, \quad (3)$$

con la cual la sensibilidad en K del termistor es

$$\delta T = \frac{1}{\beta} \frac{\delta R}{R} = 0,046 \text{ K.} \quad (4)$$

d) En el caso de los conductores metálicos, como el platino, la resistencia eléctrica aumenta con la temperatura debido a la menor movilidad de los electrones de conducción cuando aumenta su interacción con la red de átomos metálicos. En cualquier caso, lo que nos interesa para la utilización del platino como termómetro de resistencia es que ésta varíe con la temperatura. Se obtiene ahora que

$$\delta t = \frac{\delta R}{|\partial R / \partial t|} = \frac{\Delta R}{R_0(a + 2bt)} \quad (5)$$

y, para  $t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ , resulta

$$\delta t = 0,26 \text{ }^\circ\text{C.} \quad (6)$$

Si comparamos los resultados de estos dos últimos apartados, observamos que una medida de la resistencia del semiconductor con una sensibilidad de  $10 \Omega$  conduce a una medida de temperatura más sensible que en el caso



de la resistencia de platino incluso cuando la resistencia de éste se mida con una sensibilidad 100 veces mayor ( $0,1 \Omega$ ). En términos relativos, la resistencia del semiconductor medida a  $T = 300,00 \text{ K}$  sería  $(5.990 \pm 10) \Omega$ , mientras que la de la resistencia de platino a esa misma temperatura sería  $(110,5 \pm 0,1) \Omega$ . Determinaciones de la resistencia eléctrica con un error relativo comparable en ambos casos conducen así a determinaciones de temperatura con menor error absoluto en el caso de los termistores.

### Problema 5

Un termómetro de mercurio en vidrio con un capilar de sección constante  $A_0$  posee 100 divisiones iguales entre las marcas  $x_h$  y  $x_v$  correspondientes, respectivamente, al extremo superior de la columna de mercurio en los puntos de hielo y de vapor del agua. En otro termómetro de las mismas características, la sección del capilar no es constante sino que varía según la ley  $A(x') = A_0[1 + a(x' - x_h)]$ , siendo  $x'$  la longitud de la columna de mercurio y  $a$  una constante positiva. Hállese la expresión del valor máximo de la diferencia entre las lecturas de ambos termómetros y estímese dicho valor cuando  $A_0 = 0,05 \text{ mm}^2$ ,  $x_h = 0 \text{ mm}$  y  $x_v = 200 \text{ mm}$ . Considérense los casos  $a = 5 \times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$  y  $a = 5 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ \*

### Solución

En el termómetro de capilar uniforme, la temperatura Celsius está relacionada con la longitud  $x$  de la columna de mercurio por medio de la función

$$t(x) = 100^\circ\text{C} \frac{x - x_h}{x_v - x_h} \quad (1)$$

\* Basado en el artículo de J. Pellicer, J. A. Manzanares y S. Mafé publicado en *Phys. Educ.* 26 (1991) 384.

En el de capilar no uniforme la temperatura también viene dada por una expresión como la anterior

$$t'(x') = 100^\circ\text{C} \frac{x' - x_h}{x'_v - x_h} \quad (2)$$

donde  $x'$  posee el mismo significado que  $x$  pero referida al termómetro de capilar no uniforme. Obsérvese que hemos tomado  $x'_h = x_h$ . Sin embargo, como la sección del capilar varía linealmente con  $x'$  de acuerdo con la ley

$$A(x') = A_h[1 + a(x' - x_h)], \quad a > 0, \quad (3)$$

$x$  y  $x'$  no coincidirán y, por tanto, tampoco lo harán  $t$  y  $t'$ .

Para deducir la relación entre  $x$  y  $x'$  es suficiente establecer que, a una temperatura dada, el volumen de mercurio en la columna es el mismo para ambos termómetros\*

$$A_0(x - x_h) = A_0 \int_{x_h}^{x'} [1 + a(x'' - x_h)] dx'' \quad (4)$$

Así, la ec. (4) conduce a

$$x = x' + \frac{a}{2} (x' - x_h)^2 \geq x' \quad (5)$$

Con el objeto de estimar la máxima diferencia entre  $t$  y  $t'$  definimos la función

$$\varepsilon \equiv t' - t = 100^\circ\text{C} \left( \frac{x' - x_h}{x'_v - x_h} - \frac{x - x_h}{x_v - x_h} \right) \quad (6)$$

\* Obsérvese que en la ec. (4) la variable de integración se ha escrito como  $x''$  para diferenciarla de  $x'$ , que aparece en el límite superior de integración. Esta forma de proceder puede parecer una complicación innecesaria, pero es siempre recomendable desde el punto de vista de la corrección en la escritura de fórmulas matemáticas y absolutamente necesaria en aquellos casos en que se pretenda calcular derivadas de expresiones integrales.





la cual, obviamente, es cero para  $x = x' = x_h$  y  $x = x_v$ ,  $x' = x'_v$ . Haciendo uso de (5) se obtiene

$$\varepsilon(x') = 50^\circ\text{C} a \frac{x' - x_h}{x'_v - x_h} \frac{x'_v - x'}{1 + \frac{a}{2}(x'_v - x_h)} \geq 0 \quad (7)$$

y, por lo tanto,  $t' \geq t$ . Esta conclusión no resulta evidente a partir de las ecs. (1) y (2), puesto que  $(x' - x_h) \leq (x - x_h)$  pero  $(x'_v - x_h) < (x_v - x_h)$ .

La posición  $x'_{\text{máx}}$  correspondiente al máximo valor de  $\varepsilon(x')$  está dada por la condición

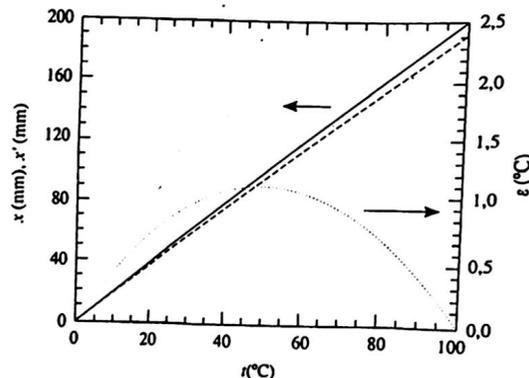
$$\left[ \frac{d\varepsilon(x')}{dx'} \right]_{x'=x'_{\text{máx}}} = 0, \quad (8)$$

la cual lleva a

$$x'_{\text{máx}} = \frac{x'_v + x_h}{2}. \quad (9)$$

Usando de nuevo (5), se deduce que el valor de  $x$  correspondiente a  $x'_{\text{máx}}$  es

$$x_{\text{máx}} = \frac{x_v + x_h}{2} - \frac{a}{8}(x'_v - x_h)^2 < \frac{x_v + x_h}{2}. \quad (10)$$



La expresión (9) muestra que  $\varepsilon$  alcanza su valor máximo exactamente en el punto central de la escala  $x'$ . Nótese también que la expresión (7) da una dependencia parabólica de  $\varepsilon$  con  $x'$  y que el valor  $x' = x'_{\text{máx}}$  corresponde al máximo de esta parábola. Por lo tanto, los dos termómetros dan la misma lectura en  $x_h$  y  $x'_v$ , pero no en los puntos intermedios. La figura muestra la longitud de la columna de mercurio de los dos termómetros de sección capilar uniforme (—) y no uniforme (---) y la diferencia  $\varepsilon(\dots)$  frente a la temperatura  $t$ , para el caso  $a = 5 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ .

De las expresiones (1), (6), (9) y (10) se deduce que el valor máximo de la diferencia entre las temperaturas  $t$  y  $t'$  corresponde a la temperatura

$$t_{\text{máx}} = 50^\circ\text{C} \left[ 1 - \frac{a}{4} \frac{(x'_v - x_h)^2}{x_v - x_h} \right] < 50^\circ\text{C} \quad (11)$$

y dicha diferencia es

$$\varepsilon_{\text{máx}} \equiv \varepsilon(x'_{\text{máx}}) = 50^\circ\text{C} - t_{\text{máx}} = \frac{25a}{2} \frac{(x'_v - x_h)^2}{x_v - x_h}. \quad (12)$$

Para hacer una estimación numérica de  $\varepsilon_{\text{máx}}$  a partir de los datos que se facilitan en el enunciado, es conveniente realizar unos cálculos previos. El incremento relativo máximo de  $A$  en función del parámetro  $a$  está dado por la expresión

$$\frac{\Delta A}{A_0} \equiv \frac{A(x'_v) - A_0}{A_0} = ax'_v \approx 200a. \quad (13)$$

Por lo tanto, para  $a_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ mm}^{-1}$  se tiene  $(\Delta A/A_0)_1 = 0,01$  y, análogamente,  $(\Delta A/A_0)_2 = 0,1$  para  $a_2 = 5 \times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ , lo que pone de manifiesto que este último valor es probablemente muy poco realista y debe considerarse sólo como un caso límite. Si tenemos en cuenta que  $A = \pi r^2$ , siendo  $r$  el radio del tubo capilar,



entonces los errores relativos de  $A$  y  $r$  verifican la condición  $e_r(r) = e_r(A)/2$ . Por lo tanto, para  $r = \sqrt{A/\pi} \approx 0,1$  mm y  $e_r(A) \approx 0,01$ , resulta que  $r$  ha de ser determinado con una precisión de  $10 \mu\text{m}$ .

La tabla muestra los valores aproximados de  $x'_0$ ,  $t_{m\acute{a}x}$ ,  $\epsilon_{m\acute{a}x}$  y  $e_r(t_{m\acute{a}x})$  resultantes de los dos valores del parámetro  $a$  considerados aquí. La máxima diferencia entre las lecturas de los dos termómetros es significativa para  $a_2$ . En el caso de  $a_1$ , las diferencias son más pequeñas, aunque debe mencionarse que un cambio de sólo un 1 % en  $A$  da lugar a un valor de  $\epsilon_{m\acute{a}x}$  del orden de la sensibilidad de los termómetros de mercurio en vidrio usados normalmente en los laboratorios ( $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$a(\text{mm}^{-1})$	$x'_0(\text{mm})$	$t_{m\acute{a}x}(^\circ\text{C})$	$\epsilon_{m\acute{a}x}(^\circ\text{C})$	$\epsilon_{m\acute{a}x}/t_{m\acute{a}x}$
$5 \times 10^{-5}$	199,01	49,88	0,12	0,0024
$5 \times 10^{-4}$	190,89	48,86	1,14	0,023

### Problema 6

En un termómetro de líquido en vidrio, el tubo capilar tiene una longitud  $L_0$  a la temperatura  $t_0$ , el área de su sección transversal es constante y de valor  $A_0$  y el bulbo posee un volumen  $V_0$  a la citada temperatura  $t_0$ . Si  $\alpha_p$  y  $\lambda_p$  son, respectivamente, los coeficientes de dilatación volúmica del líquido y de dilatación lineal del vidrio bajo condiciones isobáricas, encuéntrese la temperatura  $t_m$  a la que la columna de líquido alcanza la parte superior del capilar en los siguientes casos:

- $\alpha_p \gg \lambda_p$ ,
- $\alpha_p \geq \lambda_p$ , despreciando la dilatación del tubo capilar frente a la del bulbo y
- $\alpha_p \geq \lambda_p$ , teniendo en cuenta ambas dilataciones.

El coeficiente de dilatación isobárico de una sustancia

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p \quad (1)$$

representa la variación relativa del volumen  $V$  al variar la temperatura  $t$  manteniendo constante la presión  $p$ . Si suponemos que  $\alpha_p$  permanece constante en un intervalo restringido de temperaturas, la integración de la expresión anterior, a presión constante, conduce a

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha_p(t - t_0), \quad (2)$$

siendo  $V_0$  el volumen a la temperatura de referencia  $t_0$ . En el supuesto de que  $\alpha_p(t - t_0) \ll 1$  resulta

$$V \approx V_0[1 + \alpha_p(t - t_0)]. \quad (3)$$

El cambio en las dimensiones lineales de la sustancia se describe mediante el coeficiente de dilatación lineal  $\lambda_p$

$$\lambda_p \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial t} \right)_p \quad (4)$$

así que, en condiciones análogas a las del caso anterior,

$$L \approx L_0[1 + \lambda_p(t - t_0)], \quad (5)$$

donde  $L_0$  es la longitud de referencia.

En los sólidos isótropos el coeficiente de dilatación lineal es el mismo en todas las direcciones espaciales y el coeficiente de dilatación volúmica es aproximadamente  $3\lambda_p$ .

- Cuando  $\lambda_p \ll \alpha_p$ , las dilataciones del tubo capilar y del bulbo son despreciables. Por lo tanto, en virtud de (3) aplicada al líquido,

$$V = A_0 L_0 + V_0 \approx V_0[1 + \alpha_p(t_m - t_0)], \quad (6)$$



### Solución



de donde se deduce

$$t_m \approx t_0 + \frac{A_0 L_0}{\alpha_p V_0} \quad (7)$$

b) Si se tiene en cuenta la dilatación del bulbo de vidrio con un coeficiente de dilatación volúmica igual a  $3\lambda_p$ , la misma expresión (3) nos permite escribir ahora

$$\begin{aligned} V &\approx A_0 L_0 + V_0 [1 + 3\lambda_p (t_m - t_0)] \approx \\ &\approx V_0 [1 + \alpha_p (t_m - t_0)], \end{aligned} \quad (8)$$

con lo cual

$$t_m \approx t_0 + \frac{A_0 L_0}{\alpha_p V_0 - 3\lambda_p V_0} \quad (9)$$

c) Considerando, finalmente, las dilataciones del tubo capilar y del bulbo se tiene que

$$\begin{aligned} V &\approx A_0 L_0 [1 + \lambda_p (t_m - t_0)] + V_0 [1 + 3\lambda_p (t_m - t_0)] \approx \\ &\approx V_0 [1 + \alpha_p (t_m - t_0)], \end{aligned} \quad (10)$$

es decir,

$$t_m \approx t_0 + \frac{A_0 L_0}{\alpha_p V_0 - 3\lambda_p V_0 - \lambda_p A_0 L_0} \quad (11)$$

y, como era de esperar, se cumple que

$$t_m(a) < t_m(b) < t_m(c), \quad (12)$$

donde (a), (b) y (c) denotan los distintos apartados de este problema.

### Problema 7

Un alambre metálico cuyo coeficiente de dilatación lineal isobárica  $\lambda_p$  es constante y cuya longitud



a la temperatura  $T_0$  es  $L_0$ , se calienta uniformemente hasta alcanzar una temperatura  $T$  y una longitud  $L$  dada por la expresión

$$L = L_0 [1 + \lambda_p (T - T_0)].$$

Posteriormente se enfría hasta alcanzar de nuevo la temperatura inicial. Suponiendo que todo el ciclo térmico tenga lugar a la presión atmosférica (constante), demuéstrese que la longitud del hilo al final del ciclo es

$$L = L_0 [1 - \lambda_p^2 (T - T_0)^2] < L_0$$

y que, por tanto, el alambre podría desaparecer (alcanzar una longitud nula) después de someterlo a un número  $N \gg 1$  de ciclos como el anterior. ¿Cómo puede explicarse esta paradoja?\*

### Solución

Es evidente que, una vez descrito el primer ciclo, la longitud del alambre vale

$$\begin{aligned} L_1 &= L_0 [1 + \lambda_p (T - T_0)] [1 - \lambda_p (T - T_0)] = \\ &= L_0 [1 - \lambda_p^2 (T - T_0)^2]. \end{aligned} \quad (1)$$

Análogamente, finalizado el segundo ciclo, su longitud es

$$L_2 = L_1 [1 - \lambda_p^2 (T - T_0)^2] = L_0 [1 - \lambda_p^2 (T - T_0)^2]^2. \quad (2)$$

Por lo tanto, después de someterlo a  $N$  ciclos, la longitud del alambre será

$$L_N = L_0 [1 - \lambda_p^2 (T - T_0)^2]^N. \quad (3)$$

\* Basado en los artículos de T. P. Toepker, *Am. J. Phys.* 55 (1987) 177 y R. A. Bartels, *Am. J. Phys.* 56 (1988) 570.



Ahora bien, como  $\alpha$  es del orden de  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , resulta que en un amplio intervalo de temperaturas  $0 < \lambda_p^2(T - T_0)^2 < 1$  y  $[1 - \lambda_p^2(T - T_0)^2] < 1$ . En consecuencia,  $L_N$  será prácticamente nula para  $N \gg 1$ , tal como queríamos demostrar.

Esta paradoja puede explicarse teniendo en cuenta que la expresión que se facilita en el enunciado es solamente una aproximación de la fórmula exacta que se deduce de la definición del coeficiente de dilatación lineal

$$\lambda_p(T) \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p, \quad (4)$$

en donde se ha puesto de manifiesto explícitamente que  $\lambda_p(T)$  puede depender de la temperatura (a presión atmosférica constante). Separando variables e integrando resulta, para el proceso de calentamiento,

$$L = L_0 e^{A(T)}, \quad (5)$$

siendo\*

$$A(T) \equiv \int_{T_0}^T \lambda_p(T') dT'. \quad (6)$$

Si suponemos ahora que el alambre se enfría desde  $T$  hasta  $T_0$ , su longitud final será

$$L_1 = L e^{-A(T)} = L_0 e^{A(T)} e^{-A(T)} = L_0. \quad (7)$$

Es decir, el alambre recupera su longitud inicial al final de cada ciclo.

Obsérvese finalmente que si se supone que  $\lambda_p$  permanece constante en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $T_0$  y  $T$ , entonces

$$A(T) = \lambda_p(T - T_0), \quad (8)$$

\* En la ec. (6), la variable de integración se ha escrito como  $T'$  para diferenciarla de  $T$ , que aparece en el límite superior de integración.

con lo cual

$$L = L_0 \exp[\lambda_p(T - T_0)]. \quad (9)$$

En aquellos casos para los cuales  $\lambda_p(T - T_0) \ll 1$ , la ecuación anterior se reduce a

$$L \approx L_0[1 + \lambda_p(T - T_0)], \quad (10)$$

que es la aproximación utilizada en el enunciado.



### Problema 8

Un sistema elástico tiene una longitud  $L$  cuando está sometido a una tensión  $\tau$  y una longitud  $L_0$  (función solamente de la temperatura) en ausencia de tensión. El coeficiente de dilatación lineal a tensión constante de dicho sistema se define como

$$\lambda_\tau \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau,$$

siendo su valor en ausencia de tensión

$$\lambda_0 \equiv \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}.$$

a) Compruébese que  $\lambda_\tau < 0$  para un sistema estimado constituido por un cilindro de caucho cuya ecuación de estado\* es

$$\tau = a T \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right],$$

\* En realidad, ésta no es una ecuación de estado propiamente dicha, pues relaciona dos estados distintos del sistema (caucho sometido a una tensión  $\tau$  y caucho sometido a una tensión nula, ambos a la temperatura  $T$ ). Se ha decidido, no obstante, mantener aquí esta denominación por consistencia con otros textos.



donde  $a$  es una constante positiva. Para el caucho a 293 K, un valor típico de  $\lambda_0$  es  $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

b) Demuéstrese que  $\lambda_\tau > 0$  para un alambre metálico que obedece la ley de Hooke

$$\tau = k(L - L_0),$$

siendo  $k$  otra constante también positiva. Para los metales a 293 K, un valor característico de  $\lambda_0$  es  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

### Solución

Haciendo uso de la propiedad cíclica de las derivadas parciales, la definición del coeficiente de dilatación lineal de un sistema elástico puede escribirse en la forma

$$\lambda_\tau \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau = - \frac{1}{L} \frac{(\partial \tau / \partial T)_L}{(\partial \tau / \partial L)_T} \quad (1)$$

Esta expresión es aplicable a los dos tipos de sistemas elásticos que se consideran en el enunciado.

a) Para un cilindro de caucho, de la ecuación de estado se deducen fácilmente las siguientes expresiones

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L = a \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right] - aT\lambda_0 \left[ \frac{L}{L_0} + 2 \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right] \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T = aT \left[ \frac{1}{L_0} + 2 \frac{L_0^2}{L^3} \right] \quad (3)$$

De esta forma, la ec. (1) nos permite escribir que

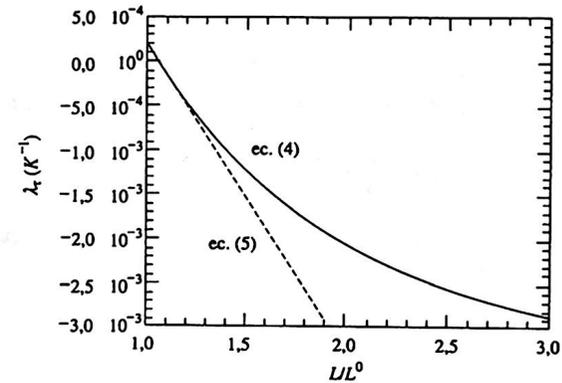
$$\lambda_\tau = \lambda_0 - \frac{1}{T} \frac{L^3 - L_0^3}{L^3 + 2L_0^3} = \lambda_0 - \frac{1}{T} \frac{(L/L_0)^3 - 1}{(L/L_0)^3 + 2} \quad (4)$$

El segundo término de la derecha en la ec. (4) es siempre negativo en una tracción ( $L > L_0$ ) y creciente, en valor

absoluto, con  $L/L_0$ . Para pequeños alargamientos, podemos desarrollar la expresión (4) alrededor de  $L=L_0$  y obtener la aproximación

$$\begin{aligned} \lambda_\tau &\approx \lambda_0 - \frac{1}{T} \left( \frac{L}{L_0} - 1 \right) \approx \\ &\approx \lambda_0 - \frac{1}{T} \frac{L - L_0}{L_0} \quad (L/L_0 \approx 1), \end{aligned} \quad (5)$$

en la que se aprecia que inicialmente domina el efecto de la dilatación del caucho en ausencia de tracción ( $\lambda_0 > 0$ ) y  $\lambda_\tau > 0$ , pero para alargamientos mayores domina el segundo término de la ec. (4) y  $\lambda_\tau < 0$ . En particular, cuando  $T=293 \text{ K}$ ,  $\lambda_\tau < 0$  si  $L/L_0 > 1,059$ .



b) Para un alambre metálico, la ec. (1) conduce de forma análoga al resultado

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L = -kL_0\lambda_0 \quad (6)$$

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T = k \quad (7)$$





y

$$\lambda_\tau = \frac{L_0}{L} \lambda_0, \quad (8)$$

que es siempre positivo independientemente de que la deformación sea por tracción o compresión uniaxial.

Alternativamente, la ec. (8) se puede obtener derivando implícitamente la ley de Hooke respecto a  $T$  a  $\tau$  constante y, puesto que  $k$  no depende de  $T$ , resulta

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau = \frac{dL_0}{dT}, \quad (9)$$

que es equivalente a (8).

### Problema 9

Hállese la ecuación de estado de un fluido cuyo coeficiente de dilatación isobárica  $\alpha_p$  y cuya compresibilidad isoterma  $\kappa_T$  están dados por las expresiones

$$\alpha_p = \alpha_0 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \quad \text{y} \quad \kappa_T = \kappa_0 [1 + \beta_0(T - T_0)].$$

¿Qué condición debe exigirse a las constantes  $\alpha_0$ ,  $p_0$ ,  $\kappa_0$  y  $\beta_0$  para que el problema tenga solución?

### Solución

Si consideramos el volumen específico  $v$  del sistema como una función de su temperatura  $T$  y su presión  $p$ , entonces

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \quad (1)$$

o bien

$$\frac{dv}{v} = \alpha_p dT - \kappa_T dp, \quad (2)$$

donde se han tenido en cuenta las definiciones

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{y} \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (3)$$

Sustituyendo en (2) las expresiones de  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$  que se facilitan en el enunciado, resulta

$$\frac{dv}{v} = \alpha_0 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) dT - \kappa_0 [1 + \beta_0(T - T_0)] dp, \quad (4)$$

que es una ecuación de variables no separables. Como paso previo a su integración, buscaremos si existe alguna relación entre las constantes  $\alpha_0$ ,  $p_0$ ,  $\kappa_0$  y  $\beta_0$  que permita simplificarla. Para ello, impondremos que se verifique el teorema de igualdad de las derivadas cruzadas

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right). \quad (5)$$

Si sustituimos las derivadas parciales de  $v$  respecto de  $T$  y  $p$  en términos de  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$ , y éstos por sus expresiones del enunciado, obtenemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) &= \frac{\partial}{\partial p} (\alpha_p v) = v \frac{\partial \alpha_p}{\partial p} + \alpha_p \frac{\partial v}{\partial p} = \\ &= -v \left(\frac{\alpha_0}{p_0} + \kappa_T \alpha_p\right) \end{aligned} \quad (6)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right) &= \frac{\partial}{\partial T} (-\kappa_T v) = -v \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} - \kappa_T \frac{\partial v}{\partial T} = \\ &= -v(\kappa_0 \beta_0 + \kappa_T \alpha_p), \end{aligned} \quad (7)$$

de modo que la ec. (5) exige que

$$\frac{\alpha_0}{p_0} = \kappa_0 \beta_0. \quad (8)$$





La ec. (4) puede ahora simplificarse haciendo uso de la relación (8) y queda

$$\frac{dv}{v} = \alpha_0 dT - \kappa_0(1 - \beta_0 T_0) dp - \kappa_0 \beta_0 (p dT + T dp) \quad (9)$$

cuyos términos son todos diferenciales exactas y puede integrarse a

$$\ln v = \alpha_0 T - \kappa_0(1 - \beta_0 T_0)p - \kappa_0 \beta_0 pT + \text{cte} \quad (10)$$

o bien

$$\ln v = \alpha_0 T - \kappa_0[1 + \beta_0(T - T_0)]p + \text{cte}, \quad (11)$$

que es la ecuación de estado solicitada.

### Problema 10

Los coeficientes térmicos de dilatación isobárica  $\alpha_p$  y compresibilidad isoterma  $\kappa_T$  de cierto gas real vienen dados por las expresiones

$$\alpha_p = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \quad \text{y} \quad \kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2},$$

siendo  $a$  y  $b$  dos constantes características del gas.

a) Hállese la ecuación de estado de dicho gas, teniendo en cuenta que para volúmenes molares altos el gas se comporta idealmente.

b) ¿Qué volumen ocupará un mol del gas a 300 K y 14 atm suponiendo que  $a = 3,61 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  y  $b = 0,0428 \text{ L/mol}$ ?

### Solución

a) Tomando el volumen molar  $v$  del gas como variable dependiente de la temperatura  $T$  y la presión  $p$ , podemos escribir (véase la ec. (2) del problema anterior)

$$dv = \alpha_p v dT - \kappa_T v dp. \quad (1)$$

Sustituyendo  $\alpha_p$  y  $\kappa_T$  por las expresiones del enunciado resulta

$$dv = \frac{Rv^3(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} dT - \frac{v^3(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} dp. \quad (2)$$

La ecuación diferencial anterior, aunque es de variables no separables, puede integrarse fácilmente formando diferenciales exactas mediante combinaciones adecuadas de los términos que contiene. En efecto, como la presión sólo aparece en la forma de  $dp$  en el segundo término de la derecha, podemos despejar  $dp$  y transformar la ec. (2) en

$$\begin{aligned} dp &= \frac{R}{v-b} dT - \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)^2} dv = \\ &= \frac{R}{v-b} dT - \frac{RT}{(v-b)^2} dv + \frac{2a}{v^3} dv = \\ &= d\left(\frac{RT}{v-b}\right) - d\left(\frac{a}{v^2}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Esta ecuación puede ya integrarse de forma inmediata para dar la ecuación de estado

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} + k, \quad (4)$$

donde la constante de integración  $k$  puede determinarse teniendo en cuenta que el gas se comporta idealmente para volúmenes molares altos (presiones bajas). Bajo estas condiciones, la ec. (4) se reduce a

$$p = \frac{RT}{v} + k \quad (5)$$

y, por tanto, la constante  $k$  ha de ser nula.





La ec. (4), con  $k = 0$ , se identifica entonces como la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (6)$$

b) Con el objeto de determinar el volumen molar del gas bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, la ec. (6) puede escribirse como una ecuación cúbica en  $v$

$$pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0. \quad (7)$$

Esta ecuación cúbica posee solución analítica, pero resulta más sencillo resolverla utilizando un método numérico iterativo como el de Newton-Raphson. Según este método, si disponemos de una estimación inicial para  $v$ , que en este caso puede obtenerse a partir de la ecuación de Clapeyron como

$$v^{(1)} = \frac{RT}{p} = 1,76 \text{ L/mol}, \quad (8)$$

la ecuación de recurrencia

$$v^{(k+1)} = v^{(k)} - \frac{F(v^{(k)})}{F'(v^{(k)})}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (9)$$

nos proporciona una estimación mejor, es decir, la estimación  $v^{(k+1)}$  está más próxima a la solución exacta de la ec. (6) que la estimación anterior  $v^{(k)}$ . En la ec. (9) la función  $F(v)$  es la función cuyo cero queremos hallar, o sea,

$$F(v) \equiv pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab \quad (10)$$

mientras que  $F'(v)$  denota la derivada de  $F(v)$  respecto de  $v$ . Sustituyendo valores numéricos y aplicando la ec. (9) se obtienen las siguientes aproximaciones a la solución de la ec. (6)

$$v^{(2)} = 1,76 - \frac{4,46}{45,01} = 1,66 \text{ L/mol}$$

$$v^{(3)} = 1,66 - \frac{0,44}{35,68} = 1,65 \text{ L/mol}$$

$$v^{(4)} = 1,65 - \frac{0,08}{34,80} = 1,65 \text{ L/mol}$$

y, dado que las aproximaciones  $v^{(3)}$  y  $v^{(4)}$  coinciden (dentro de las tres cifras significativas que aquí estamos observando), podemos concluir que la solución de la ec. (6) es  $v = 1,65 \text{ L/mol}$ .



**Problema 11**

La tabla muestra la variación del volumen molar del mercurio líquido con la presión a 0 °C.

$p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000
$v$ (cm <sup>3</sup> /mol)	14,67	14,62	14,57	14,51	14,46	14,42	14,38

a) Suponiendo que la compresibilidad isoterma es constante, encuéntrase la ecuación que relaciona  $p$  con  $v$  y ajústense los datos de la tabla a dicha ecuación.

b) Haciendo uso de la relación obtenida en el apartado anterior, calcúlese el trabajo necesario para comprimir isotérmicamente (a 0 °C) un mol de mercurio desde 1.000 kg/cm<sup>2</sup> hasta 7.000 kg/cm<sup>2</sup> de forma cuasiestática.

c) Calcúlese el trabajo necesario para comprimir isotérmicamente (a 0 °C) un mol de mercurio desde 1.000 kg/cm<sup>2</sup> hasta 7.000 kg/cm<sup>2</sup> de forma no estática mediante los siguientes procesos:

i) compresión a presión externa constante de 7.000 kg/cm<sup>2</sup>,



ii) compresión a presión externa constante de 4.000 kg/cm<sup>2</sup> hasta que el mercurio alcanza esta presión, seguida de una segunda etapa a presión externa constante de 7.000 kg/cm<sup>2</sup>,

iii) compresión en tres etapas con presiones externas constantes de 3.000 kg/cm<sup>2</sup>, 5.000 kg/cm<sup>2</sup> y 7.000 kg/cm<sup>2</sup>, y

iv) compresión en seis etapas con presiones externas constantes de 2.000 kg/cm<sup>2</sup>, 3.000 kg/cm<sup>2</sup>, 4.000 kg/cm<sup>2</sup>, 5.000 kg/cm<sup>2</sup>, 6.000 kg/cm<sup>2</sup> y 7.000 kg/cm<sup>2</sup>.

d) Compárense los resultados de los dos apartados anteriores.

### Solución

a) La ecuación que define la compresibilidad isoterma

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (1)$$

puede integrarse fácilmente en el caso de que ésta sea constante para dar

$$p = f(T) - \frac{1}{\kappa_T} \ln v, \quad (2)$$

donde  $f(T)$  es una función arbitraria de la temperatura. Así, cuando la temperatura se mantiene constante, la relación entre  $p$  y  $v$  puede expresarse en la forma  $p = a + b \ln v$ . Realizando el ajuste de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados de los datos del enunciado a esta ecuación, es decir, tomando  $p$  como variable dependiente y  $\ln v$  como variable independiente, resulta

$$p = 789.400 - 293.500 \ln v, \quad (3)$$

donde  $p$  viene expresada en kg/cm<sup>2</sup> y  $v$  en cm<sup>3</sup>/mol.

La pendiente de este ajuste nos permite obtener el valor medio de la compresibilidad isoterma del mercurio en este rango de presiones como

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{294 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2} = 3,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg} = \\ &= 3,51 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

donde se ha utilizado la conversión

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg/cm}^2 &\Rightarrow 9,81 \text{ N/cm}^2 = 9,81 \times 10^4 \text{ N/m}^2 = \\ &= \frac{9,81 \times 10^4}{1,013 \times 10^5} \text{ atm} = 0,968 \text{ atm}. \end{aligned} \quad (5)$$

Obsérvese que en el primer paso de esta conversión no se ha empleado un signo igual porque, en realidad, kg/cm<sup>2</sup> no es una unidad de presión y se ha de multiplicar por la aceleración de la gravedad para obtener la presión.

b) El trabajo de compresión isoterma viene dado por la expresión

$$w = \int_1^2 p_e dv, \quad (6)$$

donde 1 y 2 representan, respectivamente, los estados inicial y final del mercurio y  $p_e$  es la presión externa que actúa sobre el mismo. Si el proceso es cuasiestático,  $p_e$  coincide siempre con la presión  $p$  del sistema. Al expresar ésta como  $p = a + b \ln v$ , la ec. (6) queda

$$\begin{aligned} w &= \int_1^2 p dv = \int_1^2 (a + b \ln v) dv = \\ &= (a - b)(v_2 - v_1) + b(v_2 \ln v_2 - v_1 \ln v_1) \end{aligned} \quad (7)$$

y, sustituyendo valores numéricos, se obtiene

$$\begin{aligned} w &= -1.170 \frac{\text{kg cm}^3}{\text{cm}^2 \text{ mol}} = \\ &= -11,70 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \stackrel{\times 9,81 \text{ m/s}^2}{\Rightarrow} 114,8 \text{ J/mol}. \end{aligned} \quad (8)$$





c) El trabajo de compresión en un proceso isotermo no estático realizado a presión externa constante se deduce directamente de la ec. (6) y vale

$$w = \int p_c dv = p_c \Delta v. \quad (9)$$

De esta forma se obtienen los resultados

$$\text{i) } w = p_7(v_7 - v_1) \quad (10)$$

$$\text{ii) } w = p_4(v_4 - v_1) + p_7(v_7 - v_4) \quad (11)$$

$$\text{iii) } w = p_3(v_3 - v_1) + p_5(v_5 - v_3) + p_7(v_7 - v_5) \quad (12)$$

$$\text{iv) } w = p_2(v_2 - v_1) + p_3(v_3 - v_2) + p_4(v_4 - v_3) + p_5(v_5 - v_4) + p_6(v_6 - v_5) + p_7(v_7 - v_6), \quad (13)$$

donde los subíndices de 1 a 7 se han empleado aquí para denotar los estados con presiones de 1.000 kg/cm<sup>2</sup> a 7.000 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Sustituyendo valores numéricos, y multiplicando por la aceleración de la gravedad, obtenemos

$$\text{i) } w = -199 \text{ J/mol} \quad (14)$$

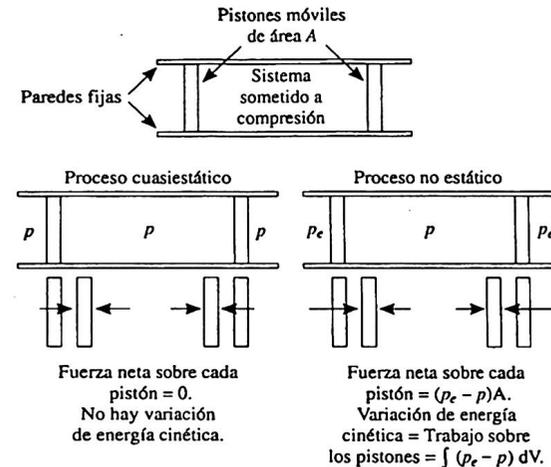
$$\text{ii) } w = -152 \text{ J/mol} \quad (15)$$

$$\text{iii) } w = -141 \text{ J/mol} \quad (16)$$

$$\text{iv) } w = -126 \text{ J/mol.} \quad (17)$$

d) Al ir aumentando el número de etapas, el proceso de compresión isoterma se hace cada vez más cuasiestático y el trabajo se aproxima al calculado para este tipo de proceso. En el proceso cuasiestático, todo el trabajo realizado sobre el sistema se invierte en la compresión del mismo. Sin embargo, en los procesos no estáticos hay una fuerza neta sobre las partes móviles que encierran al sistema que provoca un aumento de la energía cinética de las mismas. Así, además del trabajo que hay que realizar para comprimir el sistema se requiere un trabajo adicional que es tanto mayor cuanto menos es-

tático sea el proceso, es decir, cuanto mayor sea la energía cinética adquirida por las partes móviles. La figura siguiente ayuda a la comprensión de esta diferencia entre procesos cuasiestáticos y no estáticos\*.



### Problema 12

Un alambre metálico de 150 cm de longitud se somete a una tracción cuasiestática e isoterma, sin cambio de volumen, desde 0 a 100 N. Calcúlese el trabajo realizado durante el proceso suponiendo que la sección transversal y el módulo de Young isoterma del alambre permanecen prácticamente

\* En realidad, durante el proceso no estático el movimiento del pistón aumenta la energía cinética de las moléculas del sistema con las que interacciona y se producen turbulencias locales que hacen que el estado termodinámico del sistema sea de no equilibrio y que no esté bien definida la presión interna. No obstante, la figura permite apreciar que la diferencia entre los trabajos de compresión realizados en procesos cuasiestáticos y no estáticos está relacionada principalmente con el cambio de energía cinética del pistón.



### Solución

constantes en los valores  $0,1 \text{ mm}^2$  y  $2,0 \times 10^7 \text{ N/cm}^2$  respectivamente.

Teniendo en cuenta que la tracción tiene lugar sin cambio de volumen, el trabajo elemental realizado sobre el alambre para aumentar su longitud en  $dL$  se expresa en la forma

$$\delta W = -\tau dL, \quad (1)$$

donde  $\tau$  es la tracción externa aplicada. Ahora bien, dado que el proceso es cuasiestático, la fuerza exterior está compensada en todo momento por la tensión elástica recuperadora y este hecho permite relacionar  $\tau$  con  $L$  por medio de la definición del módulo de Young isoterma

$$Y_T \equiv \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T, \quad (2)$$

siendo  $A$  la sección transversal del alambre. En efecto, de la ec. (2) se deduce que

$$dL = \frac{L}{Y_T A} d\tau, \quad (3)$$

que, combinada con (1), da

$$\delta W = -\frac{L}{Y_T A} \tau d\tau. \quad (4)$$

Para integrar la expresión (4) parece necesario conocer la relación de  $\tau$  con  $L$ . Esta relación, que se deduce de la integración de la ec. (3), es

$$L = L_0 e^{\tau/Y_T A}, \quad (5)$$

donde  $L_0$  es el valor de  $L$  para  $\tau = 0$ . Sin embargo, si se tiene en cuenta que para  $\tau = 100 \text{ N}$ ,  $\tau/Y_T A = 5 \times 10^{-3}$ ,



### Problema 13

la exponencial en (5) es del orden de la unidad, con lo cual  $L \approx L_0$ . Esto nos permite integrar la expresión (4) sin hacer uso de la relación (5), resultando\*

$$W = -\frac{L_0}{Y_T A} \int_0^\tau \tau' d\tau' = -\frac{L_0 \tau^2}{2Y_T A} = -0,38 \text{ J}. \quad (6)$$

Supóngase que, en el problema anterior, el volumen del alambre no permanece constante y que su cociente\*\* de Poisson vale 0,3. Calcúlese el trabajo adicional realizado por el alambre en contra de la presión atmosférica normal que actúa sobre su pared lateral.

### Solución

Cuando se somete a una tracción exterior, el alambre experimenta un alargamiento en la dirección de la tracción y una contracción de las dimensiones laterales. Pudiera creerse que la contracción se verifica siempre de tal modo que el volumen permanece constante, tal como se ha supuesto en el problema anterior. Sin embargo, no ocurre así y la tracción produce generalmente un aumento de volumen. El correspondiente trabajo realizado por el alambre en contra de la presión atmosférica  $p$  que actúa sobre su pared lateral viene dado por la expresión

$$\delta W = p dV = p(2\pi r L dr + \pi r^2 dL), \quad (1)$$

siendo  $r$  el radio del alambre.

\* En la ec. (6), la variable de integración se ha escrito como  $\tau'$  para diferenciarla de  $\tau$ , que aparece en el límite superior de integración.

\*\* El nombre cociente de Poisson es más correcto que el coeficiente de Poisson porque esta magnitud no es un coeficiente elástico (cuyas dimensiones son  $\text{Pa}^{-1}$ ) sino el cociente entre la deformación relativa en las direcciones transversales a la tracción y la deformación relativa en la dirección de la tracción.



Teniendo en cuenta que la deformación relativa  $\epsilon$  de radio  $r$  está relacionada con la deformación relativa de longitud  $L$  a través del cociente de Poisson  $\sigma$  de mane que

$$\frac{dr}{r} = -\sigma \frac{dL}{L} \quad (2)$$

resulta

$$\delta W = pA(1 - 2\sigma)dL, \quad (3)$$

donde  $A \equiv \pi r^2$  es la sección del alambre.

Haciendo uso ahora de la expresión (3) del problema anterior

$$dL = \frac{L}{AY_T} d\tau \quad (4)$$

se obtiene

$$\delta W = p \frac{1 - 2\sigma}{Y_T} L d\tau. \quad (5)$$

Finalmente, considerando que  $L \approx L_0$ , la integración de (5) conduce a\*

$$W = p \frac{1 - 2\sigma}{Y_T} L_0 \int_0^{\tau} d\tau' = p \frac{1 - 2\sigma}{Y} L_0 \tau \quad (6)$$

y sustituyendo valores numéricos

$$W = 3,0 \times 10^{-5} \text{ J.} \quad (7)$$

Obsérvese que el trabajo adicional realizado por el alambre en contra de la presión atmosférica normal es mucho menor, en valor absoluto, que el trabajo de la fuerza de tracción obtenido en el problema anterior. Por

\* En la ec. (6), la variable de integración se ha escrito como  $\tau'$  para diferenciarla de  $\tau$ , que aparece en el límite superior de integración.



tanto, en este caso particular, la hipótesis de que el proceso de tracción tiene lugar sin cambio de volumen puede considerarse correcta.

### Problema 14

Una burbuja esférica de radio  $r = 1 \text{ mm}$  se halla situada en el fondo de un recipiente que contiene agua a la temperatura constante de  $20^\circ\text{C}$ . La presión del aire en el interior de la burbuja a esta profundidad es de  $350 \text{ kPa}$ . Cuando la burbuja asciende hasta las proximidades de la superficie su radio se hace  $1,5$  veces mayor que el inicial. Considerando que el aire se comporta idealmente, que la burbuja permanece siempre esférica y que el proceso es cuasiestático e isoterma, calcúlese:

- el trabajo de expansión (volumétrica) realizado por el aire,
- el trabajo de expansión (superficial) realizado sobre la película superficial de agua que delimita la burbuja (la tensión superficial del agua a  $20^\circ\text{C}$  es  $\gamma = 72,75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ) y
- el trabajo de expansión (volumétrica más superficial) realizado por la burbuja.
- Compruébese que este último trabajo puede obtenerse también haciendo uso de la ecuación de Laplace

$$p - p_0 = \frac{2\gamma}{r},$$

donde  $p$  es la presión en el interior de la burbuja y  $p_0$  la presión externa.

(Ayuda: En los distintos apartados cambia el sistema termodinámico considerado: en (a) el sistema es el aire, en (b) la película superficial y en (c) la burbuja, es decir, el aire más la película superficial.)

  
**Solución**

a) En cualquier proceso de expansión cuasiestática, las fuerzas que actúan sobre las paredes móviles han de estar compensadas. En el caso particular de una burbuja, estas fuerzas son debidas a la presión del aire encerrado, la tensión superficial de la película que delimita la burbuja y la presión del agua que la rodea. De ellas, la primera tiende a expandir la burbuja y, por tanto, aumentar también el área de la película superficial, mientras que las dos últimas tienden a reducir el volumen de la burbuja y el área de su superficie. A los efectos de calcular el trabajo realizado por o contra un sistema, es muy importante definir bien cuál es el sistema termodinámico que se está considerando. Por ejemplo, si como sistema se toma el aire encerrado en la burbuja (que podemos suponer limitado por una superficie imaginaria), la película de agua que lo encierra y el agua que hay en el exterior de la misma constituyen el entorno del sistema contra el cual el aire realiza trabajo. En principio, la presión externa del agua es desconocida y, por tanto, también lo es la fuerza total (debida a esa presión externa y a la tensión superficial) que el entorno hace sobre el sistema. Sin embargo, si el proceso es cuasiestático, dicha fuerza deberá estar equilibrada en todo momento con la debida a la presión del aire. Esto implica que el trabajo puede evaluarse a partir de la presión del aire, la cual puede relacionarse a su vez con el volumen del sistema haciendo uso de la ecuación de estado del aire. Resulta entonces que el trabajo realizado por el aire durante el proceso de expansión cuasiestática e isoterma desde un estado inicial 1 hasta otro final 2 se expresa como

$$W_a = \int_1^2 p dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1)$$

donde el comportamiento del aire se ha considerado ideal ( $pV = nRT$ ).

Como la burbuja mantiene siempre su forma esférica,

los volúmenes inicial y final se calculan haciendo uso de la fórmula  $V = 4\pi r^3/3$  y se obtiene

$$W_a = 1,7833 \times 10^{-3} \text{ J.} \quad (2)$$

b) Si tomamos como sistema la película superficial, las fuerzas externas se deben ahora a la presión del aire y a la presión del agua. La presión del aire tiende a extender la superficie de esta película, mientras que la presión del agua tiende a reducirla. Como el proceso es cuasiestático, la resultante de estas fuerzas (también desconocida) debe estar equilibrada, en cualquier instante, con la fuerza debida a la tensión superficial, y el trabajo puede calcularse mediante la fórmula

$$W_y = - \int_1^2 \gamma dA = -\gamma(A_2 - A_1). \quad (3)$$

Aquí,  $A = 4\pi r^2$  es el área de la burbuja y  $\gamma$  es la tensión superficial del agua, que se ha considerado constante porque sólo depende de la temperatura y el proceso es isoterma. Sustituyendo los valores numéricos de los radios inicial y final, resulta

$$W_y = -1,1 \times 10^{-6} \text{ J.} \quad (4)$$

c) Cuando el sistema es la burbuja (es decir, el aire encerrado en la burbuja más la película superficial del agua), el trabajo total realizado por el mismo es

$$\begin{aligned} W_b &= W_a + W_y = \int_1^2 p dV - \int_1^2 \gamma dA = \\ &= 1,7822 \times 10^{-3} \text{ J.} \end{aligned} \quad (5)$$

d) Alternativamente, el trabajo realizado por la burbuja puede también evaluarse haciendo uso del mismo razonamiento empleado en los apartados a) y b). Si  $p_c$  es la presión del agua que rodea la burbuja, el trabajo realizado por ésta es

$$W_b = \int_1^2 p_c dV. \quad (6)$$



Pero esta integral no puede evaluarse a menos que  $p_e$  conocida. Para ello consideraremos que, en un proceso cuasiestático e isotermo correspondiente a la expansión de la burbuja, la presión externa  $p_e$  no está equilibrada con la presión interna del aire sino que también se ha de tener en cuenta el efecto de la tensión superficial. La condición de equilibrio mecánico entre la fase gaseosa del interior de la burbuja y la fase líquida del exterior se conoce como ecuación de Laplace y se escribe en la forma

$$p - p_e = \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta, además, que para una esfera se verifica la relación

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r}, \quad (8)$$

resulta

$$W_b = \int_1^2 \left( p - \frac{2\gamma}{r} \right) dV = \int_1^2 p dV - \int_1^2 \gamma dA, \quad (9)$$

expresión que coincide con la obtenida en el apartado anterior.

La tabla siguiente recoge a modo de resumen cómo se ha de evaluar el trabajo en procesos cuasiestáticos. Desde el punto de vista termodinámico, hemos de identificar las fuerzas externas que actúan sobre el sistema y evaluar las contribuciones al trabajo asociadas con cada una de estas fuerzas. Las expresiones de estas contribuciones deben cumplir el criterio termodinámico de signos, según el cual el trabajo se considera negativo cuando lo realiza el entorno sobre el sistema. En los procesos cuasiestáticos, sin embargo, existe una alternativa a esta forma de proceder. La condición de proceso cuasiestático exige que el trabajo de las fuerzas que hace el sistema sobre el entorno es igual (en módulo) al trabajo de las

fuerzas que hace el entorno sobre el sistema. Podemos entonces evaluar el trabajo identificando las fuerzas que hace el sistema sobre el entorno y expresando las contribuciones al trabajo asociadas con cada una de estas fuerzas (manteniendo siempre el criterio termodinámico de signos).

Sistema	«Fuentes» de trabajo del entorno	Contribuciones al trabajo	«Fuentes» de trabajo del sistema	Expresión alternativa en un proceso cuasiestático
Aire encerrado	$p_e, \gamma$	$p_e dV + \gamma dA$	$p$	$p dV$
Película superficial	$p_e, p$	$p_e dV - p dV$	$\gamma$	$-\gamma dA$
Burbuja	$p_e$	$p_e dV$	$p, \gamma$	$p dV - \gamma dA$



### Problema 15

Utilizando las tablas adjuntas y el valor de la densidad del agua a 10 °C,  $\rho = 999,7026 \text{ kg/m}^3$ , determínese la variación de energía interna de 1 kg de agua cuando, a la presión de 1 atm, se calienta desde 10 °C a 30 °C.

$t$ (°C)	10	12	14	16	18	20
$10^5 \alpha_p$ (°C <sup>-1</sup> )	8,670	11,308	13,837	16,258	18,570	20,774
$c_p$ (J · g <sup>-1</sup> · °C <sup>-1</sup> )	4,1906	4,1881	4,1860	4,1839	4,1822	4,1809

$t$ (°C)	22	24	26	28	30
$10^5 \alpha_p$ (°C <sup>-1</sup> )	22,868	24,854	26,730	28,498	30,156
$c_p$ (J · g <sup>-1</sup> · °C <sup>-1</sup> )	4,1793	4,1784	4,1776	4,1768	4,1763



Solución

a) El primer principio establece que la variación de energía interna del agua es igual a

$$\Delta U = Q - W, \quad (1)$$

donde los términos del miembro de la derecha pueden evaluarse como

$$Q = \int_1^2 mc_p dt \quad (2)$$

y

$$W = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1). \quad (3)$$

A su vez, el volumen inicial  $V_1$  se determina a partir de la masa y de la densidad a  $10^\circ\text{C}$  como  $V_1 = m/\rho$ , mientras que el volumen final  $V_2$  se ha de calcular integrando la definición del coeficiente de dilatación volúmica isobárico en la forma

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \int_1^2 \alpha_p dt. \quad (4)$$

El problema se reduce ahora a evaluar las integrales que aparecen en las ecs. (2) y (4) y podemos hacerlo de dos formas distintas: la más sencilla es realizar las integrales por la regla de los trapecios o la regla de Simpson, y la más compleja, aunque más ilustrativa, consiste en ajustar los datos de la tabla a un polinomio de segundo grado y realizar la integración analítica de las ecuaciones de ajuste.

Tanto el coeficiente de dilatación como el calor específico a presión constante varían con la temperatura de forma no lineal (incluso en un rango de temperaturas tan pequeño como el aquí considerado), así que los ajustes por el método de mínimos cuadrados se han de hacer



a ecuaciones del tipo  $y = a + bx + cx^2$ . Según este método, los parámetros de ajuste  $a$ ,  $b$  y  $c$  se han de elegir de modo que se haga mínima la suma de cuadrados

$$S \equiv \sum_{i=1}^N (y - a - bx - cx^2)^2. \quad (5)$$

Se obtiene así el sistema de ecuaciones lineales

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a} = 0 &\Rightarrow \Sigma(y - a - bx - cx^2) = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial b} = 0 &\Rightarrow \Sigma(y - a - bx - cx^2)x = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial c} = 0 &\Rightarrow \Sigma(y - a - bx - cx^2)x^2 = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$
  
$$\Rightarrow \begin{pmatrix} N & \Sigma x & \Sigma x^2 \\ \Sigma x & \Sigma x^2 & \Sigma x^3 \\ \Sigma x^2 & \Sigma x^3 & \Sigma x^4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Sigma y \\ \Sigma xy \\ \Sigma x^2y \end{pmatrix}, \quad (6)$$

que permite evaluar los parámetros de ajuste invirtiendo la matriz  $3 \times 3$ .

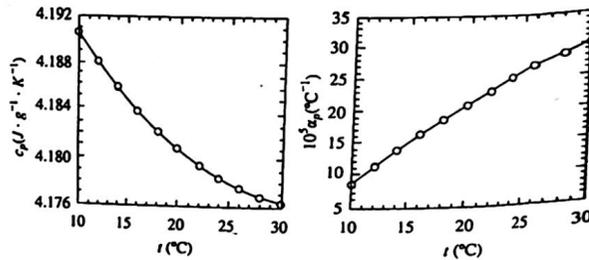
En el caso del calor específico a presión constante ( $x = t$ ,  $y = c_p$ )

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \frac{1}{66.443.520} \times$$
  
$$\times \begin{pmatrix} 693.707.520 & -72.716.160 & 1.742.400 \\ -72.716.160 & -20.578.272 & 950.400 \\ 1.742.400 & 950.400 & -43.560 \end{pmatrix} \times$$
  
$$\times \begin{pmatrix} 46.0001 \\ 919,69 \\ 20.227,95 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4,2051 \\ -1,7305 \times 10^{-3} \\ 2,5649 \times 10^{-5} \end{pmatrix} \quad (7)$$

y en el caso del coeficiente de dilatación volumétrica ( $x = y = 10^5 \alpha_p$ ) se obtiene

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \frac{1}{66.443.520} \times \begin{pmatrix} 693.707.520 & -72.716.160 & 1.742.400 \\ -72.716.160 & -20.578.272 & 950.400 \\ 1.742.400 & 950.400 & -43.560 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 222,5232 \\ 4.923,18 \\ 116.632,08 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -6,1555 \\ 1,6186 \\ -0,013605 \end{pmatrix} \quad (8)$$

(Las unidades de los parámetros de ajuste pueden deducirse fácilmente a partir de la relación cuadrática de  $\alpha_p$  o  $c_p$  con  $t$ .)



Resultan así

$$\begin{aligned} Q &= \int_1^2 mc_p dt = \\ &= m \left[ a(t_2 - t_1) + \frac{1}{2} b(t_2^2 - t_1^2) + \frac{1}{3} c(t_2^3 - t_1^3) \right] = \\ &= 83,6321 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \int_1^2 \alpha dt &= a'(t_2 - t_1) + \frac{1}{2} b'(t_2^2 - t_1^2) + \frac{1}{3} c'(t_2^3 - t_1^3) = \\ &= 4,0640 \times 10^{-3}. \end{aligned} \quad (10)$$

Alternativamente, la regla de Simpson habría resultado en los valores

$$\begin{aligned} Q &= \int_1^2 mc_p dt = m \frac{2}{3} \{c_p(10) + c_p(30) + \\ &+ 2[c_p(14) + c_p(18) + c_p(22) + c_p(26)] + \\ &+ 4[c_p(12) + c_p(16) + c_p(20) + c_p(24) + c_p(28)]\} = \\ &= 83,6330 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \int_1^2 \alpha_p dt &= \frac{2}{3} \{\alpha_p(10) + \alpha_p(30) + \\ &+ 2[\alpha_p(14) + \alpha_p(18) + \alpha_p(22) + \alpha_p(26)] + \\ &+ 4[\alpha_p(12) + \alpha_p(16) + \alpha_p(20) + \alpha_p(24) + \alpha_p(28)]\} = \\ &= 4,0640 \times 10^{-3}. \end{aligned} \quad (12)$$

Los volúmenes inicial y final de esta masa de agua son

$$V_1 = m/\rho = 1,0002975 \text{ L} \quad (13)$$

$$V_2 = V_1 \exp \left[ \int_1^2 \alpha_p dt \right] = 1,0043710 \text{ L}, \quad (14)$$

y el trabajo de expansión es

$$W = p(V_2 - V_1) = 4,0735 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{L} = 0,413 \text{ J}, \quad (15)$$

que resulta despreciable frente al calor absorbido por el agua en el calentamiento. Resulta entonces que la variación de energía interna es aproximadamente igual al calor dado en (9).

**Problema 16**

a) Demuéstrase que la capacidad calorífica de gas ideal en un proceso reversible de ecuación  $X = \text{cte}$  está dada por la expresión

$$C_x = C_v + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x$$

b) Aplíquese la fórmula anterior al caso  $X = pV$  para determinar  $C_{v/p}$ .

**Solución**

a) De acuerdo con el primer principio, el elemento diferencial de calor se expresa en la forma

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1)$$

y, como

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2)$$

resulta

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (3)$$

Por lo tanto, la capacidad calorífica de un gas en un proceso reversible arbitrario vale

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT} \quad (4)$$

y, en el caso particular en que la magnitud  $X$  permanezca constante,

$$C_x = C_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x, \quad (5)$$

donde se ha tenido en cuenta que  $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ .

La ec. (5) es válida para cualquier gas. En particular, si el gas es ideal verifica la ley de Joule

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (6)$$

y la ec. (5) se reduce a

$$C_x = C_v + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x \quad (7)$$

b) En un proceso de ecuación  $X = V/p = \text{cte}$  realizado por un gas ideal ( $pV = nRT$ ) se cumple

$$V^2 = nRXT. \quad (8)$$

Derivando respecto de  $T$  a  $X$  constante, se obtiene

$$2V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = nRX = \frac{nRV}{p}, \quad (9)$$

y llevando este resultado a (7) queda

$$C_{v/p} = C_v + \frac{1}{2} nR. \quad (10)$$

**Problema 17**

a) Obténgase la ecuación  $X = \text{cte}$  del proceso reversible realizado por un gas ideal cuya capacidad calorífica  $C_x$  está dada por la expresión

$$C_x = C_v + knR$$

siendo  $k$  una constante adimensional y  $X$  una función de  $p$  y  $V$ .

b) Compruébese que para  $k = 1/2$  la ecuación del proceso coincide con la del problema anterior.



### Solución

a) Comparando las expresiones que para  $C_X$  se facilitan en los enunciados de este problema y del anterior, se tiene que

$$p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_X = knR. \quad (1)$$

Por otra parte, derivando la ecuación de estado del gas ideal,  $pV = nRT$ , respecto de  $V$  a  $X$  constante, resulta

$$V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_X + p = nR \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_X \quad (2)$$

o bien, teniendo en cuenta (1),

$$V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_X + p = \frac{p}{k}. \quad (3)$$

De la ecuación precedente se deduce fácilmente que

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_X = -v, \quad (4)$$

donde

$$v \equiv 1 - \frac{1}{k}. \quad (5)$$

Integrando la expresión (4), resulta

$$pV^v = f(X) = \text{constante}, \quad (6)$$

donde  $f(X)$  es una función arbitraria de  $X$ . La ecuación buscada corresponde a la de un proceso politrópico de índice de politropía  $v$ .

b) Para  $k = 1/2$ , la ec. (5) se reduce a  $v = -1$  y la (6) a  $V/p = \text{cte}$ . En consecuencia,

$$C_{V/p} = C_V + \frac{1}{2} nR, \quad (7)$$

que coincide con la (10) del problema anterior.

Es interesante señalar que, como el proceso  $X = V/p = \text{cte}$  es politrópico con  $v = -1$ , el valor de  $C_X$  podría haberse obtenido fácilmente a partir de la definición del índice de politropía

$$v = \frac{C_p - C_X}{C_V - C_X}. \quad (8)$$

En efecto, despejando  $C_X$  de (8)

$$C_X = \frac{vC_V - C_p}{v - 1} \quad (9)$$

y empleando la relación

$$C_p - C_V = nR, \quad (10)$$

que es válida para los gases ideales, resulta

$$C_X = C_V - \frac{nR}{v - 1}. \quad (11)$$

Obviamente, la expresión (11) se reduce a la (7) cuando  $v = -1$ .



### Problema 18

La ecuación de estado de un cilindro elástico de caucho de longitud  $L$  sometido a una tensión  $\tau$  es

$$\tau = aT \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right],$$

donde  $L_0 = 150$  cm es la longitud del cilindro cuando  $\tau = 0$  y  $a$  es una constante de valor  $4,86 \times 10^{-3}$  N/K. La energía interna del cilindro es únicamente función de la temperatura.



a) Calcúlese el trabajo y el calor intercambiados con el entorno en un proceso de tracción reversible e isoterma (a 20 °C) del cilindro desde  $L_1 = L_0$  hasta una longitud  $L_2 = 250$  cm.

b) Determinése la temperatura final que alcanzaría el cilindro si el proceso anterior se hubiese realizado de modo adiabático. Supóngase que la capacidad calorífica del cilindro a longitud constante es  $C_L = 1,2$  J/K.

### Solución

a) Como la energía interna del cilindro es función únicamente de la temperatura y el proceso de extensión es isoterma, se deduce que la variación de energía interna es nula. Por lo tanto, de acuerdo con el primer principio, los balances de calor y trabajo son iguales

$$Q = W. \quad (1)$$

El trabajo realizado para extender el cilindro es

$$\begin{aligned} W &= - \int_{L_1}^{L_2} \tau dL = - aT \int_{L_0}^{L_2} \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right] dL \\ &= - aT \left( \frac{L_2^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L_2} - \frac{3L_0}{2} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

con lo cual

$$W = -1,04 \text{ J} \quad (3)$$

y también

$$Q = -1,04 \text{ J}. \quad (4)$$

b) Haciendo uso de nuevo del primer principio

$$\delta Q = dU - \tau dL \quad (5)$$

se deduce que en un proceso adiabático

$$dU = \tau dL. \quad (6)$$

Por otra parte, como la energía interna sólo depende de la temperatura, podemos escribir

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_L dT = C_L dT, \quad (7)$$

siendo  $C_L$  la capacidad calorífica del cilindro a longitud constante.

Igualando los segundos miembros de las ecs. (6) y (7) nos queda

$$C_L dT = \tau dL. \quad (8)$$

Teniendo en cuenta finalmente la ecuación de estado, separando variables e integrando, resulta

$$C_L \frac{dT}{T} = a \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right] dL \quad (9)$$

$$C_L \ln \frac{T_2}{T_1} = a \left( \frac{L_2^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L_2} - \frac{3L_0}{2} \right), \quad (10)$$

donde  $T_1 = 293,15$  K (equivalente a 20 °C) es la temperatura inicial y  $T_2$  la temperatura final del cilindro. Sustituyendo valores numéricos, la ec. (10) permite evaluar  $T_2$  con el resultado

$$T_2 = 294,02 \text{ K (equivalente a } 20,87 \text{ °C)}. \quad (11)$$

Un sistema constituido por 2,7 kg de aire, cuyo comportamiento se supone ideal, se halla a una presión de 2,5 atm y una temperatura de 20 °C. Manteniendo su volumen constante, se le suministra reversiblemente una cierta cantidad de calor. A continuación, mediante una expansión reversible y adiabática, se reduce la temperatura hasta los 20 °C iniciales, de modo que la presión final es de 1,6 atm. Se pide determinar:



### Problema 19

### Solución

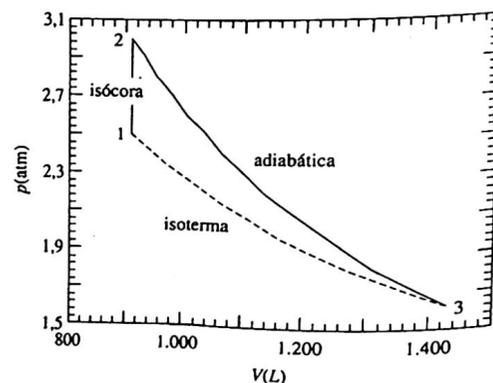
- a) la temperatura y la presión alcanzadas por sistema inmediatamente antes de la expansión adiabática,  
 b) el calor suministrado en el proceso a volumen constante y  
 c) la variación de energía interna correspondiente a todo el proceso.

La masa molecular media del aire es 28,9 g/mol su índice adiabático 1,40.

- a) Si designamos con el subíndice 1 el estado inicial del aire y con el subíndice 2 el estado que alcanza cuando se le suministra calor a volumen constante, entonces, de acuerdo con la ley de Charles de los gases ideales, podemos escribir

$$\frac{T_2}{p_2} = \frac{T_1}{p_1}, \quad (1)$$

siendo  $T$  y  $p$  la temperatura y la presión del gas en los estados que se indican.



Por otra parte, si suponemos que la expansión reversible y adiabática lleva al sistema al estado final 3, entonces se verificará que

$$T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma} = T_3 p_3^{(1-\gamma)/\gamma}. \quad (2)$$

Dividiendo miembro a miembro las expresiones (1) y (2) y teniendo en cuenta que  $T_3 = T_1$ , se deduce

$$p_2 = p_1 p_3^{1-\gamma}, \quad (3)$$

con lo cual

$$p_2 = 3,0 \text{ atm} \quad (4)$$

y, teniendo en cuenta de nuevo la expresión (1), resulta

$$T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1} = 351,8 \text{ K}. \quad (5)$$

- b) Como en la transformación  $1 \rightarrow 2$  el volumen permanece constante, el trabajo correspondiente  $W_{1 \rightarrow 2}$  será nulo. En consecuencia, el calor suministrado durante el citado proceso coincide con la variación de energía interna del sistema, es decir,

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = n c_V (T_2 - T_1), \quad (6)$$

donde

$$n = \frac{2,700 \text{ g}}{28,9 \text{ g/mol}} = 93,43 \text{ mol} \quad (7)$$

y el calor molar a volumen constante  $c_V$  puede determinarse a partir del valor de  $\gamma (\equiv c_p/c_V)$  y de la relación de Mayer,  $c_p - c_V = R$ , como

$$c_V = \frac{R}{\gamma - 1} = 20,78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (9)$$

Finalmente, de acuerdo con (6),

$$Q_{1 \rightarrow 2} = 1,14 \times 10^5 \text{ J}. \quad (10)$$



c) Como el gas es ideal, la variación de la energía interna durante todo el proceso vale

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} = n c_v (T_2 - T_1) + n c_v (T_3 - T_2) = 0. \quad (1)$$

**Problema 20**

Un tubo de vidrio de sección  $A = 5 \text{ mm}^2$  y longitud  $L = 20 \text{ cm}$  se encuentra dispuesto verticalmente con la mitad inferior de su volumen lleno de agua y la superior de aire. El extremo superior del tubo es cerrado, mientras que el inferior se halla abierto a una atmósfera de  $5^\circ\text{C}$  de temperatura y  $100 \text{ kPa}$  de presión. Si la temperatura de la atmósfera (y por tanto la del tubo) evoluciona cuasiestáticamente hasta alcanzar  $25^\circ\text{C}$ , calcúlese:

- a) el volumen de agua que sale del tubo,
- b) el trabajo realizado por el aire del tubo durante su expansión,
- c) el trabajo realizado por el agua que sale de tubo contra la atmósfera, explicando a qué se debe la diferencia entre los resultados de este apartado el anterior,
- d) el calor recibido por el aire encerrado en el tubo, suponiendo que su calor molar a volumen constante es  $c_v = 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Supóngase que el aire se comporta idealmente despreciándose los efectos de la tensión superficial la compresibilidad del agua, pero no los de la gravedad ( $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ). Tómesese  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  para la densidad del agua.

**Solución**

a) Supongamos que la presión del aire encerrado en el tubo es uniforme e igual a  $p$ . Por el contrario, consi-

deremos que la presión del agua no es uniforme, sino que varía con la altura  $z$  según la ecuación fundamental de la estática de fluidos

$$dp = -\rho g dz, \quad (1)$$

siendo  $\rho$  la densidad del agua y  $g$  la aceleración de la gravedad. Si llamamos  $V$  al volumen del aire encerrado y  $p_0$  a la presión atmosférica, la integración de la ec. (1) conduce a

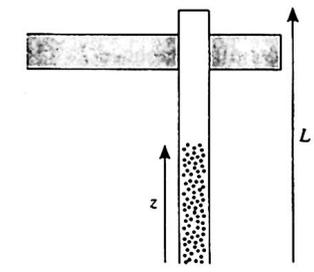
$$p = p_0 - \rho g z = p_0 - \rho g \left( L - \frac{V}{A} \right) = a + bV, \quad (2)$$

donde

$$a \equiv p_0 - \rho g L = 98.038 \text{ Pa} \quad (3)$$

y

$$b \equiv \frac{\rho g}{A} = 2 \times 10^9 \text{ Pa/m}^3. \quad (4)$$



El proceso que sufre el aire tiene pues una representación lineal en un diagrama  $p - V$ : cuando la temperatura del medio ambiente aumenta, se eleva también la temperatura del aire encerrado en el tubo, lo cual hace que aumente su presión y que experimente una expansión de su volumen que es proporcional al cambio de presión.

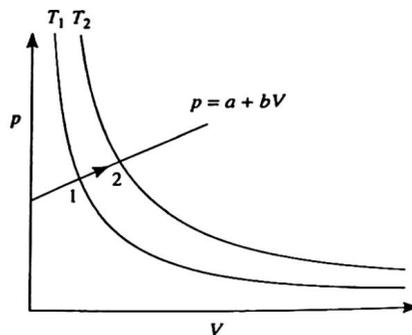


Teniendo en cuenta que inicialmente  $V_1 = AL/2$ , y haciendo uso de (2), resulta

$$V_1 = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \quad \text{y} \quad p_1 = 99.038 \text{ kPa.}$$

Además, como  $T_1 = 278,15 \text{ K}$ , podemos estimar el número de moles de aire encerrados en el tubo a partir la ecuación de estado del gas ideal como

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = 2,14 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$



Cuando la temperatura cambia a  $25^\circ\text{C}$  ( $T_2 = 298,15 \text{ K}$ ), la presión y el volumen del aire encerrado están dados por las ecuaciones

$$p_2 V_2 = (a + bV_2)V_2 = nRT_2, \quad (7)$$

obteniéndose a partir de ellas los valores

$$V_2 = 5,35 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \quad \text{y} \quad p_2 = 99.105 \text{ Pa.} \quad (8)$$

El volumen de agua que sale del tubo es, por tanto,

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 35 \times 10^{-9} \text{ m}^3 = 35 \text{ mm}^3. \quad (9)$$

b) El trabajo de expansión volúmica del aire encerrado en el tubo contra el agua es

$$W = \int_1^2 p dV = \int_1^2 (a + bV) dV = a \Delta V + \frac{1}{2} b \Delta(V^2). \quad (10)$$

Esta expresión puede transformarse en otra más fácil de calcular teniendo en cuenta la ec. (2), de la que se deduce

$$pV = aV + bV^2 \quad (11)$$

o bien

$$\Delta(pV) = a \Delta V + b \Delta(V^2). \quad (12)$$

Llevando la expresión anterior a (10) resulta

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} a \Delta V + \frac{1}{2} \Delta(pV) = \\ &= \frac{1}{2} a \Delta V + \frac{1}{2} nR \Delta T = 3,49 \times 10^{-3} \text{ J,} \quad (13) \end{aligned}$$

habiéndose también hecho uso de la ecuación de estado del gas ideal para pasar del segundo al tercer miembro.

c) El trabajo realizado por el agua que sale del tubo contra la atmósfera es

$$W' = \int_1^2 p_0 dV = p_0 \Delta V = 3,50 \times 10^{-3} \text{ J.} \quad (14)$$

El trabajo de expansión del aire encerrado en el tubo es evidentemente menor que el realizado por el agua contra la atmósfera, pues  $p < p_0$  y la variación de volumen es la misma en ambos casos si suponemos que el agua es incompresible. Desde el punto de vista del agua, el efecto neto producido por la expansión del aire consiste en la transferencia de un volumen  $\Delta V$  desde la zona próxima al aire encerrado hasta el exterior, es decir, de una presión aproximadamente igual a  $p_1$  hasta  $p_0$ . Pero esta transferencia implica un cambio de posición en dirección vertical y, por tanto, un descenso de energía potencial gravitatoria  $E_p$ . Este cambio en  $E_p$ , junto con el trabajo recibido del aire, es precisamente el que permite realizar otro trabajo mayor  $W'$  sobre la atmósfera, es decir,

$$W + \Delta E_p = W'. \quad (15)$$



En efecto, como

$$\begin{aligned}\Delta E_p &= \int_1^2 \rho g z (A dz) = \int_1^2 \rho g \left( L - \frac{V}{A} \right) dV = \\ &= \rho g L \Delta V - \frac{1}{2} \frac{\rho g}{A} \Delta(V^2),\end{aligned}\quad (16)$$

las ecs. (3) y (4) implican que

$$\Delta E_p = (p_0 - a) \Delta V - \frac{1}{2} b \Delta(V^2). \quad (17)$$

Finalmente, teniendo en cuenta (10) y (14), se comprueba fácilmente la validez de (15).

d) De acuerdo con el primer principio, el calor recibido por el aire encerrado en el tubo es

$$Q = \Delta U + W. \quad (18)$$

Teniendo en cuenta que, para un gas ideal,

$$\Delta U = n c_v \Delta T, \quad (19)$$

y haciendo uso de la ec. (13), resulta

$$Q = n \left( c_v + \frac{1}{2} R \right) \Delta T + \frac{1}{2} a \Delta V = 12,05 \times 10^{-3} \text{ J}. \quad (20)$$

3

### Segundo principio de la Termodinámica

#### Problema 21

a) Demuéstrese que la entropía del universo podría disminuir si el enunciado de Clausius del segundo principio no fuese cierto.

b) Pruébese igualmente que si el enunciado de Kelvin-Planck fuera falso, la entropía del universo también podría disminuir.

c) Otra forma de enunciar el segundo principio consiste en afirmar que la entropía del universo no puede disminuir. Con las demostraciones de los apartados anteriores, ¿se habrá probado ya que este enunciado es equivalente a los de Clausius y Kelvin-Planck?

#### Solución

a) Supongamos que se viola el enunciado de Clausius del segundo principio y que, por lo tanto, es posible un proceso espontáneo cuyo único resultado sea la transferencia de cierta cantidad de calor  $|Q|$  desde un foco F2 de temperatura  $T_2$  a otro F1 de mayor temperatura  $T_1$ . La correspondiente variación de entropía del universo será

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{F1} + \Delta S_{F2} = \frac{Q_{F1}}{T_1} + \frac{Q_{F2}}{T_2}, \quad (1)$$



donde  $Q_{F1} = -Q_{F2} = |Q|$ . Por lo tanto,

$$\Delta S_{\text{univ}} = |Q| \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0, \quad (2)$$

como queríamos demostrar.

b) Supongamos ahora que no se cumple el enunciado de Kelvin-Planck y que, en consecuencia, es factible la existencia de un proceso cuyo único resultado sea la conversión de cierta cantidad de calor  $|Q|$ , tomado de un foco de temperatura  $T_1$ , en una cantidad equivalente de trabajo. Con esta hipótesis, la variación de entropía del universo se reduce simplemente a

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{F1} = \frac{Q_{F1}}{T_1} = -\frac{|Q|}{T_1} < 0, \quad (3)$$

que es lo que queríamos probar.

c) Evidentemente no. Para demostrar que dos enunciados son equivalentes es necesario probar que la veracidad de uno implica la del otro, y viceversa. O también (y sería éste nuestro caso) que la contradicción del primero implica la del segundo, y viceversa. Para que se cumpliesen estas últimas condiciones sería necesario demostrar que si el enunciado facilitado para el segundo principio no fuese cierto, tampoco lo serían los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck.

### Problema 22

Dos sistemas termodinámicos incompresibles,  $a$  los que denotaremos como  $S1$  y  $S2$ , se hallan inicialmente a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Sabiendo que sus capacidades caloríficas son  $C_{V,S1}$  y  $C_{V,S2}$  (constantes), se pide:

- la temperatura final de equilibrio y
- la variación de entropía del universo cuando los sistemas se ponen en contacto térmico en el

interior de un recinto adiabático, sin la realización de trabajo.

Considérense los casos particulares en que  $C_{V,S1} = C_{V,S2}$  y  $C_{V,S1} \gg C_{V,S2}$ .



### Solución

a) El proceso es típicamente irreversible. Teniendo en cuenta que los dos sistemas termodinámicos son incompresibles y que el contacto térmico tiene lugar en el interior de una envoltura adiabática, el calor entregado por uno de ellos debe ser absorbido por el otro. Llamando  $T$  a la temperatura de equilibrio, esto requiere que

$$C_{V,S1}(T_1 - T) = C_{V,S2}(T - T_2), \quad (1)$$

con lo cual

$$T = \frac{C_{V,S1}T_1 + C_{V,S2}T_2}{C_{V,S1} + C_{V,S2}}. \quad (2)$$

Si denotamos por  $r$  al cociente entre las capacidades caloríficas

$$r \equiv C_{V,S2}/C_{V,S1}, \quad (3)$$

la expresión (2) puede también escribirse en la forma

$$T = \frac{T_1 + rT_2}{1 + r}. \quad (4)$$

En consecuencia, cuando  $C_{V,S1} = C_{V,S2}$  ( $r = 1$ ) resulta

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (5)$$

y la temperatura de equilibrio es independiente de las capacidades caloríficas de los sistemas.

Si  $C_{V,S1} \gg C_{V,S2}$  ( $r \ll 1$ ), de la misma ec. (4) se deduce

$$T \approx T_1, \quad (6)$$



que significa que el sistema S1 actúa como un foco calorífico frente al otro sistema.

b) Para calcular la variación de entropía de cada sistema imaginaremos sendos procesos reversibles que tomen a éstos en sus respectivos estados iniciales y los lleven hasta el mismo estado final del proceso irreversible. Resultan así\*

$$\Delta S_{S1} = \int_{T_1}^T C_{v,S1} \frac{dT'}{T'} = C_{v,S1} \ln \frac{T}{T_1} \quad (7)$$

$$\Delta S_{S2} = \int_{T_2}^T C_{v,S2} \frac{dT'}{T'} = C_{v,S2} \ln \frac{T}{T_2} \quad (8)$$

o bien, por (4),

$$\Delta S_{S1} = C_{v,S1} \ln \frac{T_1 + rT_2}{(1+r)T_1} \quad (9)$$

$$\Delta S_{S2} = C_{v,S2} \ln \frac{T_1 + rT_2}{(1+r)T_2} \quad (10)$$

La variación de entropía del universo coincidirá con la suma de las variaciones de entropía de los sistemas, ya que el contacto térmico entre ambos tiene lugar en el interior de una envoltura adiabática y esto implica que la variación de entropía de los alrededores es nula. Por tanto,

$$\Delta S_{\text{univ}} = C_{v,S1} \ln \frac{T_1 + rT_2}{(1+r)T_1} + C_{v,S2} \ln \frac{T_1 + rT_2}{(1+r)T_2} \quad (11)$$

Si  $C_{v,S1} = C_{v,S2} \equiv C_v$  ( $r = 1$ ) las expresiones anteriores cambian a

$$\Delta S_{S1} = C_v \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} \quad (12)$$

\* En las ecs. (7) y (8) la variable de integración se ha escrito como  $T'$  para diferenciarla de  $T$ , que aparece en el límite superior de integración.

$$\Delta S_{S2} = C_v \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} \quad (13)$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = 2C_v \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}} \quad (14)$$

Cuando  $C_{v,S1} \gg C_{v,S2}$  ( $r \ll 1$ ), la ec. (9) se reduce a

$$\Delta S_{S1} = C_{v,S1} \ln \frac{T_1 + rT_2}{(1+r)T_1} \approx C_{v,S1} \ln \left[ 1 + r \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \right] \approx$$

$$\approx C_{v,S1} r \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = C_{v,S2} \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (15)$$

que representa la variación de entropía del sistema S1 cuando se comporta como un foco de calor frente al sistema S2. Análogamente, la ec. (10) da lugar a

$$\Delta S_{S2} = C_{v,S2} \ln \frac{T_1 + rT_2}{(1+r)T_2} \approx C_{v,S2} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (16)$$

y la suma de éstas es

$$\Delta S_{\text{univ}} \approx C_{v,S2} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1} + \ln \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (17)$$



### Problema 23

a) Determinése la temperatura de equilibrio que alcanzan los sistemas del problema anterior cuando se usan como focos de una máquina térmica para producir el máximo trabajo posible en ausencia de cualquier intercambio de calor con el entorno.

b) Calcúlese dicho trabajo máximo.

Considérense los casos particulares en que  $C_{v,S1} = C_{v,S2}$  y  $C_{v,S1} \gg C_{v,S2}$ .

**Solución**

a) Para que la máquina térmica produzca el máximo trabajo posible el proceso tiene que ser reversible y, por lo tanto, la variación de entropía del universo ha de ser nula. Ahora bien, como durante el proceso los sistemas no intercambian calor con su entorno, la variación de entropía de éste también debe ser nula. Se deduce así que la suma de las variaciones de entropía de los dos sistemas es nula. Es decir\*,

$$\int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T'} + \int_{T_2}^T \frac{\delta Q}{T'} = 0. \quad (1)$$

o bien

$$\int_{T_1}^T C_{v,S1} \frac{dT'}{T'} + \int_{T_2}^T C_{v,S2} \frac{dT'}{T'} = 0, \quad (2)$$

siendo  $T$  la temperatura final de equilibrio.

\*Teniendo en cuenta que las capacidades caloríficas  $C_{v,S1}$  y  $C_{v,S2}$  son constantes, la expresión (2) se transforma en

$$C_{v,S1} \ln \frac{T}{T_1} + C_{v,S2} \ln \frac{T}{T_2} = 0, \quad (3)$$

de donde se deduce que

$$\ln T = \frac{C_{v,S1} \ln T_1 + C_{v,S2} \ln T_2}{C_{v,S1} + C_{v,S2}}. \quad (4)$$

Introduciendo el cociente  $r = C_{v,S2}/C_{v,S1}$ , la ecuación anterior se transforma en

$$\ln T = \frac{\ln T_1 + r \ln T_2}{1 + r}. \quad (5)$$

\* En las ecs. (1) y (2) la variable de integración se ha escrito como  $T'$  para diferenciarla de  $T$ , que aparece en el límite superior de integración.

Por lo tanto, cuando  $r = 1$  resulta

$$T = \sqrt{T_1 T_2}, \quad (6)$$

que es independiente de las capacidades caloríficas de los sistemas.

Si  $C_{v,S1} \gg C_{v,S2}$  ( $r \ll 1$ ) se deduce de la ec. (5) que

$$T \approx T_1, \quad (7)$$

con lo que el sistema S1 desempeña el papel de foco calorífico frente al sistema S2.

b) De acuerdo con el primer principio, aplicado al macrosistema constituido por los sistemas S1 y S2, se tiene que

$$\Delta U = Q - W. \quad (8)$$

Como  $Q = 0$  resulta

$$W = -\Delta U = -\Delta U_{S1} - \Delta U_{S2} \quad (9)$$

o bien

$$\begin{aligned} W &= -C_{v,S1}(T - T_1) - C_{v,S2}(T - T_2) = \\ &= C_{v,S1}T_1 + C_{v,S2}T_2 - (C_{v,S1} + C_{v,S2})T. \end{aligned} \quad (10)$$

Cuando  $C_{v,S1} = C_{v,S2} \equiv C_v$  ( $r = 1$ ) la expresión anterior se transforma en

$$W = C_v(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}), \quad (11)$$

donde se ha tenido en cuenta la ec. (6).

Si  $C_{v,S1} \gg C_{v,S2}$  ( $r \ll 1$ ) entonces  $T \approx T_1$  y de (10) se deduce ahora que

$$W \approx C_{v,S2}(T_2 - T_1). \quad (12)$$

**Problema 24**

Un mol de un gas ideal se halla confinado en interior de un cilindro cerrado por un pistón diatérmico a través del cual se mantiene en contacto térmico con un foco calorífico F de temperatura T. Se comprime dicho gas desde la presión inicial  $p_0$  hasta la presión final  $p_N$  mediante una serie de N etapas sucesivas en cada una de las cuales se añade una cierta masa (la misma en cada etapa) sobre el pistón. Determinéense las variaciones de entropía de foco, del gas ideal y del universo. ¿A qué se reduce esta última cuando el número de etapas es muy grande?\*

**Solución**

Supongamos que el mol de gas ideal se encuentra en equilibrio en el interior del cilindro a la presión  $p_k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ ) y temperatura T. Al añadir una nueva masa sobre el pistón, este último comienza a oscilar con una amplitud que disminuye paulatinamente hasta anularse, cosa que ocurre cuando el gas ha alcanzado un nuevo estado de equilibrio de presión  $p_{k+1} = p_k + \Delta p$ , donde  $\Delta p = (p_N - p_0)/N$ . Como durante este proceso irreversible la temperatura del gas ideal permanece constante en el valor T, la variación de energía interna del mismo será nula. En consecuencia, el trabajo de compresión  $w_{k \rightarrow k+1}$  realizado contra el gas debe disiparse en forma de calor  $q_{k \rightarrow k+1}$  en el seno de éste, siendo finalmente absorbido por el foco. Por lo tanto,

$$q_{k \rightarrow k+1} = w_{k \rightarrow k+1} = \int_k^{k+1} p_{k+1} dv = p_{k+1}(v_{k+1} - v_k), \quad (1)$$

donde se ha tenido en cuenta que durante este proceso

\* Basado en el artículo de V. K. Gupta, G. Shanker y N. K. Sharma publicado en *Am. J. Phys.* 52 (1984) 945.

de compresión la presión externa es constante e igual a  $p_{k+1}$  y el volumen del gas cambia de  $v_k$  a  $v_{k+1}$ .

Ahora bien, en virtud de la ecuación de Clapeyron se tiene

$$p_k v_k = p_{k+1} v_{k+1} = RT, \quad (2)$$

con lo cual

$$q_{k \rightarrow k+1} = RT \frac{p_k - p_{k+1}}{p_k}. \quad (3)$$

La variación de entropía del foco durante la etapa  $k \rightarrow k + 1$  será pues

$$\Delta s_{F, k \rightarrow k+1} = -\frac{q_{k \rightarrow k+1}}{T} = R \frac{p_{k+1} - p_k}{p_k} = R \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} \quad (4)$$

y la variación total durante el proceso es

$$\Delta s_F = \sum_{k=0}^{N-1} \Delta s_{F, k \rightarrow k+1} = R \sum_{k=0}^{N-1} \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p}. \quad (5)$$

La variación de entropía del gas se calcula imaginando un proceso reversible e isotermo que ocurra entre los mismos estados inicial y final que los de la etapa  $k \rightarrow k + 1$ . Para este proceso se tiene que

$$\Delta s_{\text{gas}, k \rightarrow k+1} = -R \ln \frac{p_{k+1}}{p_k}, \quad (6)$$

es decir,

$$\begin{aligned} \Delta s_{\text{gas}, k \rightarrow k+1} &= -R \ln \left( 1 + \frac{\Delta p}{p_k} \right) = \\ &= -R \ln \left[ 1 + \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} \right]. \quad (7) \end{aligned}$$



Por lo tanto, la variación total de la entropía del gas será

$$\Delta s_{\text{gas}} = \sum_{k=0}^{N-1} \Delta s_{\text{gas},k \rightarrow k+1} = R \sum_{k=0}^{N-1} \ln \left[ 1 + \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} \right]. \quad (8)$$

Finalmente, la variación de entropía del universo correspondiente a la etapa  $k \rightarrow k+1$  se obtendrá sumando las expresiones (4) y (7). Resulta así

$$\Delta s_{\text{univ},k \rightarrow k+1} = R \left\{ \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} - \ln \left[ 1 + \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} \right] \right\} \quad (9)$$

y para todo el proceso se tendrá que

$$\begin{aligned} \Delta s_{\text{univ}} &= \sum_{k=0}^{N-1} \Delta s_{\text{univ},k \rightarrow k+1} = \\ &= R \sum_{k=0}^{N-1} \left\{ \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} - \ln \left[ 1 + \frac{\Delta p}{p_0 + k \Delta p} \right] \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

Obsérvese que si el número de etapas  $N$  es lo suficientemente grande, entonces  $\Delta p$  es muy pequeño y, desarrollando en serie el logaritmo de la expresión (10), se obtiene que

$$\Delta s_{\text{univ}} \approx 0, \quad (11)$$

como corresponde a un proceso reversible.

### Problema 25

Un alambre metálico de masa  $m = 10 \text{ g}$  y sección  $A = 1 \text{ mm}^2$  posee una longitud  $L = 100,0 \text{ cm}$  a  $20^\circ \text{C}$  cuando está sometido a una tensión  $\tau = 100 \text{ N}$ . Sabiendo que su coeficiente de dilatación lineal a tensión constante es  $\lambda_\tau = 9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , su módulo de Young isoterma  $Y_\tau = 2,0 \times 10^{11} \text{ Pa}$  y su calor específico a tensión constante  $c_\tau = 0,52 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , deter-

mine la longitud que alcanzará cuando se somete a un proceso de tracción reversible y adiabático, sin cambio de volumen, hasta alcanzar la tensión de  $500 \text{ N}$ .



### Solución

Consideremos la longitud  $L$  del alambre metálico como una función de la tensión  $\tau$  y de la temperatura  $T$ . De esta forma

$$dL = \left( \frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_T d\tau + \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau dT \quad (1)$$

y, teniendo en cuenta las definiciones del módulo de Young isoterma

$$Y_\tau \equiv \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T \quad (2)$$

y del coeficiente de dilatación lineal a tensión constante

$$\lambda_\tau \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau, \quad (3)$$

resulta

$$\frac{dL}{L} = \frac{1}{AY_\tau} d\tau + \lambda_\tau dT. \quad (4)$$

Por otra parte, es bien conocido que en un sistema  $p - V$ , una de las llamadas ecuaciones  $TdS$  se expresa en la forma

$$TdS = mc_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad (5)$$

así que la correspondiente ecuación para un alambre metálico puede obtenerse mediante la transformación  $p \rightarrow -\tau$  y  $V \rightarrow L$ , resultando

$$TdS = mc_\tau dT + T \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau d\tau = mc_\tau dT + TL\lambda_\tau d\tau, \quad (6)$$

donde se ha hecho uso de la definición (3).



Dado que el proceso de tracción considerado es reversible y adiabático, el primer miembro de la ec. (6) es nulo y se obtiene la relación

$$dT = -\frac{TL\lambda_\tau}{mc_\tau} d\tau, \quad (7)$$

que permite transformar la ec. (4) en

$$\frac{dL}{L} = \frac{1}{AY_T} \left( 1 - \frac{TL\lambda_\tau^2 AY_T}{mc_\tau} \right) d\tau. \quad (8)$$

Como la fracción que figura dentro de los paréntesis es del orden de

$$\frac{TL\lambda_\tau^2 AY_T}{mc_\tau} \approx 10^{-3}, \quad (9)$$

la ec. (8) puede aproximarse a

$$\frac{dL}{L} \approx \frac{1}{AY_T} d\tau, \quad (10)$$

cuya integración entre el estado inicial 1 y el estado final 2 es ahora inmediata y conduce a

$$\ln \frac{L_2}{L_1} \approx \frac{1}{AY_T} (\tau_2 - \tau_1). \quad (11)$$

Sustituyendo, finalmente, valores numéricos se obtiene la longitud pedida

$$L_2 \approx 100,2 \text{ cm}. \quad (12)$$

### Problema 26

Dos moles de un gas ideal se encuentran en un estado de equilibrio en el interior de un cilindro de paredes adiabáticas. El pistón, también adiabático, ejerce sobre el gas una presión  $p_1$  y la temperatura

de éste es de 300 K. De una sola vez, se agrega al pistón una masa que hace que la presión ejercida sobre el gas sea  $p_2 = 1,1p_1$ . Se pide determinar:

- la temperatura final del gas y
- las variaciones de energía interna y de entropía del gas.

El índice adiabático del gas es  $\gamma = 5/3$ .

a) Como la masa se agrega al pistón de una sola vez, éste descenderá bruscamente y la compresión no será cuasiestática. Por lo tanto, para calcular la temperatura final habrá que recurrir al primer principio. En efecto, teniendo en cuenta que el proceso es adiabático, podemos escribir

$$\Delta U = -W. \quad (1)$$

La variación de energía interna de un gas ideal se expresa siempre en la forma

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1), \quad (2)$$

donde 1 y 2 representan los estados inicial y final del gas. En cuanto al trabajo realizado sobre el gas vale

$$W = \int_1^2 p_2 dV = p_2(V_2 - V_1), \quad (3)$$

ya que durante el proceso de compresión la presión externa se mantiene constante e igual a la presión final  $p_2 = 1,1p_1$ .

Considerando de nuevo que el gas es ideal ( $pV = nRT$ ) y que  $p_2 = 1,1p_1$ , la ec. (3) puede escribirse en la forma

$$W = p_2 nR \left( \frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right) = nR(T_2 - 1,1T_1). \quad (4)$$



### Solución



De las ecs. (1), (2) y (4) se deduce ahora que

$$c_V(T_2 - T_1) = -R(T_2 - 1,1T_1) \quad (5)$$

y como, en virtud de la relación de Mayer,

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \gamma - 1 = \frac{2}{3} \quad (6)$$

resulta, finalmente,

$$T_2 = \frac{2,6}{2,5} T_1 = 312 \text{ K.} \quad (7)$$

b) La variación de energía interna se obtiene de las ecs. (2) y (7) como

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) = 299 \text{ J.} \quad (8)$$

Dado que el proceso de compresión adiabática es irreversible, para calcular la variación de entropía del gas ideal podemos imaginar un proceso reversible (no adiabático) que lleve al sistema desde el mismo estado inicial 1 hasta el mismo estado final 2 y calcular la variación de entropía para este proceso. Se obtiene así el resultado

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,046 \text{ J/K.} \quad (9)$$

donde se ha tomado

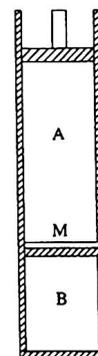
$$c_p = c_V + R = \frac{5}{2} R. \quad (10)$$

### Problema 27

El dispositivo de la figura está constituido por un cilindro adiabático provisto de un pistón, también

adiabático. Un tabique metálico interior M, de masa despreciable y buen conductor del calor, lo divide en dos partes A y B. Inicialmente el tabique metálico está cubierto por una superficie adiabática y los recintos A y B contienen, cada uno, un mol de un mismo gas ideal monoatómico ( $c_V = 12,47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) a la presión de 101,33 kPa y temperaturas de 1.500 K (A) y 373 K (B). Se elimina la superficie adiabática que cubre M y, al mismo tiempo, el gas contenido en A se comprime cuasiestática e isotérmicamente (1.500 K). Cuando la temperatura del gas B alcanza también los 1.500 K se detiene el proceso de compresión. Calcúlese:

- el trabajo de compresión isoterma realizado sobre el gas que ocupa el recinto A,
- el valor final de la presión en los recintos A y B,
- las variaciones de entropía de los gases contenidos en A y B, de la placa metálica M y del universo, y
- las producciones de entropía en A, B y M, así como la producción total de entropía en el universo\*.



\* Basado en el artículo de J. I. Belandría publicado en *J. Chem. Educ.* 72 (1995) 116.





### Solución

a) El primer principio de la Termodinámica aplicado al gas ideal contenido en A nos permite escribir que

$$\Delta U_A = Q_A - W_A. \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que el recinto A es isoterma y que la energía interna de un gas ideal es función solamente de la temperatura, se cumple  $\Delta U_A = 0$  y la expresión (1) se reduce a

$$Q_A = W_A. \quad (2)$$

Análogamente, para el gas que ocupa el recinto B se tiene que

$$\Delta U_B = Q_B - W_B \quad (3)$$

y, dado que que ahora el proceso tiene lugar a volumen constante,  $W_B = 0$  y queda

$$\Delta U_B = Q_B. \quad (4)$$

Por otra parte, como la superficie metálica se considera de masa despreciable, tampoco puede absorber calor y

$$Q_A = -Q_B. \quad (5)$$

con lo que de las ecs. (2), (4) y (5) se deduce

$$W_A = -\Delta U_B. \quad (6)$$

Finalmente, como

$$\Delta U_B = nc_V(T_{B,2} - T_{B,1}) = 14.054 \text{ J} \quad (7)$$

se obtiene

$$W_A = -14.054 \text{ J}. \quad (8)$$

b) El trabajo de compresión isoterma  $W(A)$  calculado en el apartado anterior puede expresarse en la forma

$$W_A = \int_1^2 p_A dV_A = nRT_A \int_{V_{A,1}}^{V_{A,2}} \frac{dV_A}{V_A} = nRT_A \ln \frac{V_{A,2}}{V_{A,1}} \quad (9)$$

o bien

$$W_A = nRT_A \ln \frac{p_{A,1}}{p_{A,2}}. \quad (10)$$

Por lo tanto, la presión final  $p_{A,2}$  viene determinada por las ecs. (8) y (10), resultando

$$p_{A,2} = 312,71 \text{ kPa}. \quad (11)$$

La presión final del gas que ocupa el recinto B se evalúa a partir de la condición de proceso isócoro como

$$p_{B,2} = p_{B,1} \frac{T_{B,2}}{T_{B,1}} = 407,49 \text{ kPa}. \quad (12)$$

c) Las variaciones de entropía de los gases contenidos en A y B están dadas por las expresiones

$$\Delta S_A = - \int_{p_{A,1}}^{p_{A,2}} nR \frac{dp}{p} = -nR \ln \frac{p_{A,2}}{p_{A,1}} = -9,37 \text{ J/K} \quad (13)$$

y

$$\Delta S_B = \int_{T_{B,1}}^{T_{B,2}} nc_V \frac{dT}{T} = nc_V \ln \frac{T_{B,2}}{T_{B,1}} = 17,35 \text{ J/K}. \quad (14)$$

La variación de entropía de la placa metálica M es nula

$$\Delta S_M = 0, \quad (15)$$

ya que se supone de masa despreciable.





Por todo ello, la variación de entropía del unive vale

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_M = 7,98 \text{ J/K}, \quad (16)$$

donde se ha tenido en cuenta que, por estar el cilindro térmicamente aislado, la variación de entropía del entorno es nula. Obsérvese que  $\Delta S_{\text{univ}}$  es positiva, lo que pone de manifiesto que, aunque el proceso de compresión del gas A sea cuasiestático, el proceso global que tiene lugar dentro del cilindro es irreversible debido a que la transferencia de calor por conducción a través de la placa M es irreversible.

d) La variación de entropía de un sistema puede siempre expresarse como suma de un término de variación de entropía del sistema por su interacción con los alrededores (intercambio de calor) y otro término debido a procesos que ocurren en el interior del propio sistema

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{\delta Q}{T} + d_i S. \quad (17)$$

Este último término se denomina producción de entropía interna y es nulo cuando las modificaciones internas son reversibles y positivo cuando son irreversibles. En particular, cuando la ec. (17) se aplica al universo como sistema, se concluye que

$$dS_{\text{univ}} = d_i S_{\text{univ}}. \quad (18)$$

Así, para el gas contenido en el recinto A, la producción de entropía es

$$\Delta_i S_A = \Delta S_A - \int \frac{\delta Q_A}{T_A} = \Delta S_A - \frac{Q_A}{T_A} = \Delta S_A - \frac{W_A}{T_A} = 0, \quad (19)$$

que resulta nula en virtud de las ecs. (10) y (13). Es decir, dado que el intercambio de calor del gas A con su entorno se reduce al intercambio de calor con la cara superior de la placa M y la temperatura de dicha cara se

considera siempre igual a la del gas A\*, el intercambio de calor tiene lugar de forma reversible y sin producción de entropía.

Para el gas del recinto B se tiene que

$$\begin{aligned} \Delta_i S_B &= \Delta S_B - \int \frac{\delta Q_B}{T_B} = \Delta S_B - \int \frac{dU_B}{T_B} = \\ &= \Delta S_B - \int_{T_{B,1}}^{T_{B,2}} n c_V \frac{dT_B}{T_B} = \Delta S_B - \int_{T_{B,1}}^{T_{B,2}} n c_V \ln \frac{T_{B,2}}{T_{B,1}} = \\ &= 17,35 \text{ J/K} - 17,35 \text{ J/K} = 0 \text{ J/K}. \end{aligned} \quad (20)$$

La descripción de lo que ocurre en la placa M es mucho más complicada porque no se encuentra en equilibrio más que en el estado final. Cuando se elimina la superficie adiabática que cubre M, la placa se encuentra con una cara en contacto con el gas A a 1.500 K y la otra en contacto con el gas B a 373 K, de modo que aparece un gradiente de temperaturas en su interior, el cual se va reduciendo a medida que aumenta la temperatura del gas B como consecuencia del flujo de calor a través de M. En el límite de masa (y volumen) despreciable, la placa se puede idealizar como una superficie con sus dos caras a distinta temperatura y, por tanto, sin una temperatura característica. Esto implica que la ec. (17) no es aplicable directamente al sistema M por no estar definida T. (Observése que  $\delta Q_M$  y  $dS_M$  son nulos si la placa es de masa despreciable, tal y como ya se consideró en las ecs. (5) y (15).) Pospondremos, pues, el cálculo de la producción de entropía en la placa M.

La producción de entropía en el universo coincide con su variación de entropía y vale

\* Si no fuese así, la temperatura del gas A no sería uniforme y no se podría hablar de compresión isoterma de dicho gas. Además, esto generaría flujos de calor por conducción térmica dentro del recinto A que serían irreversibles. La hipótesis de que la temperatura del gas A es constante y uniforme se ha empleado en la ec. (19) al sacar el factor  $T_A$  fuera de la integral.





$$\Delta S_{\text{univ,prod}} = \Delta S_{\text{univ}} = 7,98 \text{ J/K.} \quad (2)$$

Por otro lado, la producción de entropía en el unive puede escribirse como suma de las producciones de tropía en los sistemas A, B y M (pues la de los alrededores es nula) y esto permite escribir la producción entropía en la placa M como

$$\Delta S_{\text{M,prod}} = \Delta S_{\text{univ,prod}} - \Delta S_{\text{A,prod}} - \Delta S_{\text{B,prod}} = 7,98 \text{ J/K.}$$

Es decir, la conducción térmica en la placa M es proceso irreversible que implica producción de entropía.

En conclusión, el proceso estudiado se ha descrito forma simplificada considerando que los gases A y B evolucionan sobre una serie de estados de equilibrio en los que su temperatura está bien definida y que la conducción de calor tiene lugar exclusivamente en la placa M. Bajo esta hipótesis, sólo se produce entropía en la placa M. En un proceso real, habrían flujos de calor por conducción tanto en la placa como en los recintos A y B también allí se produciría entropía, si bien la descripción de estas situaciones de no equilibrio quedan fuera de nuestro objetivo.

### Problema 28

La ecuación de estado de un cilindro de caucho es

$$\tau = aT \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right],$$

siendo  $a$  una constante y  $L_0$  la longitud natural del cilindro (función solamente de la temperatura  $T$ ).

a) Demuéstrase que

$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = aT^2 \lambda_0 \left[ \frac{L}{L_0} + 2 \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right],$$

donde

$$\lambda_0 \equiv \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}$$

es el coeficiente de dilatación lineal del cilindro a tensión  $\tau$  nula.

b) Sabiendo que para el caucho a 293 K,  $a = 4,86 \times 10^{-3} \text{ N/K}$  y  $\lambda_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , evalúese  $(\partial U / \partial L)_T$  para valores de  $L/L_0$  en el rango 1,0-3,0. Coméntense los resultados obtenidos.



### Solución

a) En virtud del primer y segundo principios de la Termodinámica aplicados a sistemas del tipo  $p$ - $V$ , se verifica

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que para sistemas  $p$ - $V$  el elemento de trabajo es  $p dV$ , mientras que para sistemas elásticos  $\tau$ - $L$  dicho elemento de trabajo es  $-\tau dL$ , la ecuación equivalente a (1) para estos últimos se obtendrá mediante la transformación  $p \rightarrow -\tau$  y  $V \rightarrow L$ . El resultado es

$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = \tau - T \left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L. \quad (2)$$

El cálculo de la derivada del segundo miembro de la expresión anterior se realiza directamente a partir de la ecuación de estado del cilindro de caucho, obteniéndose

$$\left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_L = a \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right] - aT \lambda_0 \left[ \frac{L}{L_0} + 2 \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Así, de las ecs. (2) y (3) se deduce

$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = aT^2 \lambda_0 \left[ \frac{L}{L_0} + 2 \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right], \quad (4)$$

que es la expresión que queríamos demostrar.

b) Con los valores de  $a$  y  $\lambda_0$  que se facilitan en el enunciado, la ec. (4) se reduce a

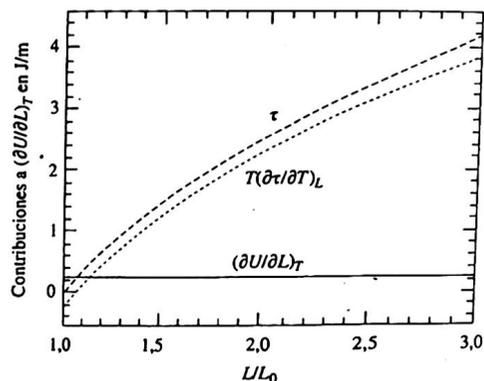
$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = 0,0829 \frac{\text{J}}{\text{m}} \times \left[ \frac{L}{L_0} + 2 \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right]. \quad (5)$$



La figura muestra los valores de esta derivada en un rango de deformaciones pequeñas a moderadas. Para ver que los valores son muy bajos, se han comparado con los dos términos que aparecen en el miembro de la derecha de la ec. (2). Se aprecia así que  $(\partial U/\partial L)_T$  es la diferencia de dos magnitudes «grandes» que prácticamente compensan una a otra. En otras palabras, como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T \approx 0 \quad (6)$$

la ley de Joule se verifica con muy buena aproximación y de aquí que algunos autores denominen al caucho como sistema ideal.



**Problema 29**

Suponiendo válida la relación de Mayer,  $c_p - c_v = R$ , dedúzcanse las ecuaciones de las transformaciones adiabáticas de un gas real que obedece la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$



De acuerdo con el primer principio, en una transformación adiabática se verifica

$$\delta q = du + p dv = 0. \quad (1)$$

Si consideramos la energía interna molar del gas,  $u$ , como función de  $T$  y  $v$ , podemos escribir

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (2)$$

La primera derivada de la derecha es

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v \quad (3)$$

y la segunda se puede calcular utilizando la expresión

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (4)$$

que, para un gas de Van der Waals, vale

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}. \quad (5)$$

De esta forma,

$$du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv. \quad (6)$$

Combinando las ecs. (1) y (6) resulta

$$c_v dT + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv = 0 \quad (7)$$

o bien, haciendo uso otra vez de la ecuación de Van der Waals,

$$c_v dT + \frac{RT}{v - b} dv = 0. \quad (8)$$

**Solución**



Separando variables e integrando se llega a la ecuación

$$T(v - b)^{R/c_v} = \text{constante}, \quad (9)$$

que describe las transformaciones adiabáticas de un gas de Van der Waals. Teniendo en cuenta la relación de Mayer,  $c_p - c_v = R$  e introduciendo el índice adiabático  $\gamma \equiv c_p/c_v$ , la ec. (9) se transforma en

$$T(v - b)^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (10)$$

o bien, despejando  $T$  de la ecuación de Van der Waals y sustituyéndola en la ec. (10),

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)^\gamma = \text{constante}. \quad (11)$$

Finalmente, eliminando el término  $(v - b)$  entre las ecs. (10) y (11), resulta

$$T\left(p + \frac{a}{v^2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{constante}. \quad (12)$$

Obsérvese que las ecs. (10)-(12) se reducen a las correspondientes a transformaciones adiabáticas de un gas ideal cuando  $a = 0$  y  $b = 0$ .

### Problema 30

En los sólidos, la diferencia entre los calores específicos a presión y volumen constantes suele ser despreciable y, a menudo, los valores tabulados corresponden a promedios entre estas dos magnitudes.

a) Sabiendo que para el plomo a temperatura ambiente (20 °C) el coeficiente de dilatación isobárica, la compresibilidad isoterma y la densidad valen, respectivamente,  $\alpha_p = 8,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_T = 1,92 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  y  $\rho = 11,34 \text{ g/cm}^3$ , calcúlese el valor de  $c_p - c_v$ .



b) El coeficiente de dilatación isóbara del plomo a 300 °C es  $\alpha_p = 2,80 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Suponiendo que  $\kappa_T$  y  $\rho$  toman los mismos valores que en el apartado anterior, estímesese  $c_p - c_v$  a esta temperatura.

### Solución

El primer y segundo principios de la Termodinámica permiten establecer la relación de Mayer generalizada

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (1)$$

que puede escribirse en la forma

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (2)$$

por medio de la propiedad cíclica

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1. \quad (3)$$

Introduciendo las definiciones

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

y

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5)$$

la ec. (2) se transforma en

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T}, \quad (6)$$



que nos da la diferencia entre las capacidades caloríficas de un volumen  $V$  del sistema considerado. Para hallar la diferencia entre los calores específicos basta con dividir los dos miembros de (6) por la masa del sistema, resultando

$$c_p - c_v = \frac{T\alpha_p^2}{\rho\kappa_T} \quad (7)$$

a) Sustituyendo los correspondientes valores numéricos de las magnitudes anteriores para el plomo a  $20^\circ\text{C}$  resulta

$$c_p - c_v = 10,2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que los valores experimentales de  $c$  y  $c_v$  son  $129,3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y  $121,8 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , respectivamente, la ec. (8) pone de manifiesto que la diferencia entre  $c_p$  y  $c_v$  es prácticamente despreciable.

b) En este caso la sustitución de valores numéricos da

$$c_p - c_v = 206 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (9)$$

y, aunque se trata de una estimación, indica que la diferencia entre  $c_p$  y  $c_v$  no es despreciable a altas temperaturas. Esto se debe a que la contribución electrónica al calor específico hace que éste ya no siga la ley de Dulong-Petit, la cual expresa que

$$c_v \approx \frac{3R}{M} = 120,4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (10)$$

siendo  $M$  la masa molecular del plomo.

## 4

### Potenciales termodinámicos

#### Problema 31

Dos moles de oxígeno, cuyo comportamiento se supone ideal, evolucionan reversible e isobáricamente desde  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm hasta  $50^\circ\text{C}$ . Calcúlense las variaciones de las siguientes funciones termodinámicas:

- energía interna, entalpía y entropía,
- potenciales de Helmholtz y Gibbs.

Supóngase que la entropía molar del oxígeno a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm vale  $49,03 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y que el calor molar a presión constante es  $7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

#### Solución

a) La variación de energía interna de un gas ideal viene dada por la expresión

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1), \quad (1)$$

así que, haciendo uso de los datos del enunciado y también de la relación de Mayer,

$$c_v = c_p - R = 5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (2)$$



resulta

$$\Delta U = 250 \text{ cal.} \quad (3)$$

Análogamente, la variación de entalpía del oxígeno se calcula mediante la expresión

$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = 350 \text{ cal.} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que el proceso es reversible e isóbaro, la variación de entropía del gas vale

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1,13 \text{ cal/K.} \quad (5)$$

b) A partir de la definición del potencial de Helmholtz

$$F \equiv U - TS \quad (6)$$

se obtiene

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS). \quad (7)$$

Como

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 \quad (8)$$

y

$$S_1 = ns_1 = 98,06 \text{ cal/K} \quad (9)$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 99,19 \text{ cal/K} \quad (10)$$

se tiene que

$$\Delta(TS) = 2.817 \text{ cal.} \quad (11)$$

Por lo tanto, de (3), (7) y (11), se deduce

$$\Delta F = -2.567 \text{ cal.} \quad (12)$$

Del mismo modo, considerando la relación entre el potencial de Gibbs y la entalpía

$$G = H - TS, \quad (13)$$

se obtiene

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -2.467 \text{ cal.} \quad (14)$$

Un mol de cierto gas real cuya ecuación de estado es

$$pv = RT + bp$$

y para el que

$$c_v = A + BT,$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $b$  son constantes, se comprime reversible y adiabáticamente desde el estado inicial ( $T_1, v_1$ ) hasta un estado final de volumen molar  $v_2$ . Hállese:

- la ecuación que permite determinar la temperatura final,
- la variación de energía interna del gas y
- la variación de entalpía del mismo.

a) Haciendo uso de la ecuación

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \quad (1)$$

que conecta el primero y segundo principios de la Termodinámica, y teniendo en cuenta la ecuación de estado del gas se deduce que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (2)$$

y, por tanto,  $u$  es función solamente de la temperatura.



### Problema 32

Solución



Como la transformación que sufre el gas es reversible y adiabática, el primer principio nos dice que

$$du = -p dv \quad (3)$$

y, dado que  $u$  es función solamente de  $T$ ,

$$du = c_v dT = (A + BT) dT. \quad (4)$$

Combinando (3) y (4) y empleando la ecuación de estado se obtiene

$$(A + BT) dT = -\frac{RT}{v-b} dv, \quad (5)$$

que puede integrarse mediante separación de variables para dar la ecuación trascendente

$$A \ln \frac{T_2}{T_1} + B(T_2 - T_1) = R \ln \frac{v_1 - b}{v_2 - b} \quad (6)$$

de la que puede determinarse la temperatura final  $T_2$ .

b) La variación de la energía interna que tiene lugar en el gas se expresa, en forma diferencial, mediante (4). Por lo tanto, integrando de nuevo, se consigue

$$\Delta u = A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2} (T_2^2 - T_1^2). \quad (7)$$

c) Finalmente, la variación de entalpía del gas se deduce a partir de la definición de esta magnitud

$$h \equiv u + pv, \quad (8)$$

pues entonces

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(pv) \quad (9)$$

y como, en virtud de la ecuación de estado,

$$\Delta(pv) = R \Delta T + b \Delta p \quad (10)$$

resulta

$$\Delta h = (A + R)(T_2 - T_1) + \frac{B}{2} (T_2^2 - T_1^2) + b(p_2 - p_1) \quad (11)$$

o bien, haciendo uso otra vez de la ecuación de estado,

$$\Delta h = (A + R)(T_2 - T_1) + \frac{B}{2} (T_2^2 - T_1^2) + bR \left( \frac{T_2}{v_2 - b} - \frac{T_1}{v_1 - b} \right). \quad (12)$$



### Problema 33

La ecuación de estado de un cilindro de caucho es

$$\tau = aT \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L}{L_0} \right)^2 \right],$$

siendo  $a$  una constante y  $L_0$  la longitud natural del cilindro (función solamente de la temperatura).

a) Demuéstrese que la entropía de este sistema viene dada por la expresión

$$S(T, L) = S(T, L_0) - a \left( \frac{L^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L} - \frac{3L_0}{2} \right) + a\lambda_0 T \left( \frac{L^2}{2L_0} - \frac{2L_0^2}{L} + \frac{3L_0}{2} \right),$$

donde

$$\lambda_0 \equiv \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT},$$

es el coeficiente de dilatación lineal a tensión nula.

b) Sabiendo que para el caucho a 293 K,  $a = 4,86 \times 10^{-3}$  N/K y  $\lambda_0 = 2 \times 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>, evalúese  $[S(T, L) - S(T, L_0)]/L$  para valores de  $L/L_0$  en el rango 1,0-3,0. Coméntense los resultados obtenidos.



### Solución

a) Se pide demostrar la expresión que da la entropía de un cilindro de caucho en función de  $T$  y  $L$ . Dado que estas dos variables son las naturales del potencial de Helmholtz, tomaremos como punto de partida la definición

$$F \equiv U - TS \quad (1)$$

cuya diferencial es

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (2)$$

Ahora bien, como para un sistema elástico

$$dU = TdS + \tau dL, \quad (3)$$

resulta

$$dF = -SdT + \tau dL, \quad (4)$$

de donde se deduce la relación

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = \tau \quad (5)$$

que, integrada entre  $L_0$  y  $L$ , conduce a\*

$$F(T, L) - F(T, L_0) = \int_{L_0}^L \tau(T, L') dL' \quad (6)$$

o bien, teniendo en cuenta la ecuación de estado del cilindro,

$$F(T, L) - F(T, L_0) = aT \left( \frac{L^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L} - \frac{3L_0}{2} \right). \quad (7)$$

\* En la ec. (6) la variable de integración se ha escrito como  $L'$  para diferenciarla de  $L$ , que aparece en el límite superior de integración.



Por otra parte, de la ec. (4) se obtiene también

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_L, \quad (8)$$

que aplicada a (7) da

$$S(T, L) - S(T, L_0) = -a \left( \frac{L^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L} - \frac{3L_0}{2} \right) + a\lambda_0 T \left( \frac{L^2}{2L_0} - \frac{2L_0^2}{L} + \frac{3L_0}{2} \right) \quad (9)$$

tal como queríamos demostrar.

b) La ec. (9) puede expresarse en la forma

$$\frac{S(T, L) - S(T, L_0)}{L} = -a \left( \frac{L}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L^2} - \frac{3L_0}{2L} \right) + a\lambda_0 T \left( \frac{L}{2L_0} - \frac{2L_0^2}{L^2} + \frac{3L_0}{2L} \right) \quad (10)$$

que, con los valores de  $a$  y  $\lambda_0$  a la temperatura 293 K, se ha representado en la figura, junto con la curva correspondiente a  $\lambda_0 = 0$  para un rango de deformaciones pequeñas a moderadas. Se comprueba así que el segundo término de la derecha es prácticamente despreciable frente al primero. Por lo tanto, con muy buena aproximación, la ec. (9) puede simplificarse a

$$S(T, L) \approx S(T, L_0) - a \left( \frac{L^2}{2L_0} + \frac{L_0^2}{L} - \frac{3L_0}{2} \right) \quad (11)$$

o también

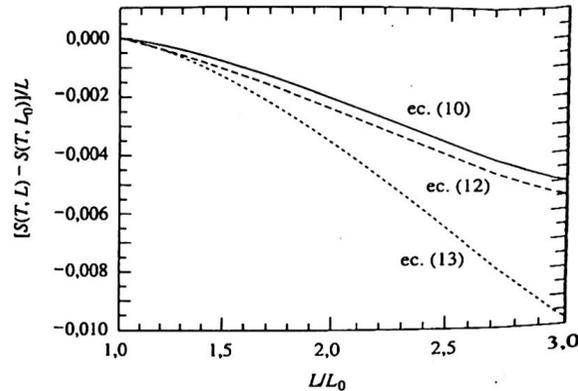
$$S(T, L) \approx S(T, L_0) - a \frac{L^2}{2L_0} \left[ 3 \left( \frac{L_0}{L} - 1 \right)^2 + 2 \left( \frac{L_0}{L} - 1 \right)^3 \right]. \quad (12)$$



Para deformaciones muy pequeñas, el segundo término del paréntesis puede despreciarse frente al primero, resultando

$$S(T, L) \approx S(T, L_0) - a \frac{3}{2L_0} (L - L_0)^2. \quad (13)$$

Esta nueva aproximación también se ha representado en la figura para su comparación.



Obsérvese que, tanto en la aproximación (12) como en la (13), la entropía del cilindro de caucho se expresa mediante la suma de dos términos, uno que depende explícitamente de la temperatura  $T$  y otro que es función del parámetro extensivo  $L$ , tal como sucede en los gases ideales.

### Problema 34

El potencial de Gibbs molar de cierto sistema termodinámico cerrado está dado por la expresión

$$g = g_0 + aT - bT \ln T - cT \ln \frac{cT}{p},$$

donde  $g_0$ ,  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes. Derivando la expresión anterior con respecto a las variables adecuadas, las veces que sean necesarias, hállese:

- la ecuación de estado,
- la expresión de la entropía en función de  $T$  y  $v$ ,
- el coeficiente de compresibilidad isoterma y
- el calor específico a presión constante.



### Solución

- Teniendo en cuenta que, por definición,

$$g \equiv u - Ts + pv \quad (1)$$

y

$$dg = du - Tds - s dT + p dv + v dp, \quad (2)$$

y que

$$du = Tds - p dv, \quad (3)$$

se obtiene

$$dg = -s dT + v dp. \quad (4)$$

De la ec. (4) se deduce la relación

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T. \quad (5)$$

Por lo tanto, derivando la expresión de  $g$  con respecto a  $p$  manteniendo  $T$  constante, resulta

$$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = \frac{cT}{p}, \quad (6)$$

obteniéndose inmediatamente de (5) y (6) que

$$pv = cT. \quad (7)$$



Esta ecuación es la de Clapeyron y corresponde a un gas ideal.

b) A partir de (4) se deduce igualmente la relación

$$-s = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p, \quad (8)$$

así que derivando ahora la expresión de  $g$  con respecto a  $T$  manteniendo  $p$  constante se consigue fácilmente

$$s = b + c - a + b \ln T + c \ln \frac{cT}{p} \quad (9)$$

o bien, por (7)

$$s = b + c - a + b \ln T + c \ln v. \quad (10)$$

c) La derivada de (5) respecto a  $p$ , manteniendo  $T$  constante, da lugar a

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\kappa_T v, \quad (11)$$

donde se ha tenido en cuenta la definición de compresibilidad isoterma,

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (12)$$

Por lo tanto,

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T \quad (13)$$

y como a partir de la expresión de  $g$  se deduce

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T = -\frac{cT}{p^2}, \quad (14)$$

finalmente resulta

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \quad (15)$$

habiéndose hecho uso también de (7).

d) Derivando (8) respecto a  $T$  manteniendo  $p$  constante se obtiene

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p = -\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (16)$$

y así

$$c_p = -T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p. \quad (17)$$

Utilizando una vez más la expresión de  $g$  se deduce

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{b+c}{T}, \quad (18)$$

con lo cual de (17) resulta

$$c_p = b + c. \quad (19)$$



### Problema 35

En el modelo de Debye, el potencial de Helmholtz correspondiente a las vibraciones atómicas en un sólido metálico está dado por la expresión

$$F = -3kNT \left[ \frac{1}{3} D(\Theta/T) - \ln(1 - e^{-\Theta/T}) \right],$$

donde  $N$  es el número de átomos del sólido,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\Theta$  la temperatura de Debye



(característica del sólido y que depende del volumen por átomo) y  $D(x)$  la función de Debye

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy.$$

a) Hállense las expresiones de la entropía  $S$ , energía interna  $U$  y capacidad calorífica a volumen constante  $C_V$ .

b) Demuéstrase que a temperaturas bajas  $C_V$  es de la forma  $AT^3$ .

c) La tabla siguiente recoge el calor molar a presión constante\* del oro a bajas temperaturas. En este rango de temperaturas, la capacidad calorífica del sólido puede expresarse como suma de dos contribuciones comparables: la debida a las vibraciones atómicas y la debida a los electrones libres

$$C_V^* \approx \frac{\pi^2 k^2 NT}{2 \varepsilon_F} \equiv BT,$$

siendo  $\varepsilon_F$  la energía de Fermi y  $B$  un coeficiente de proporcionalidad. (En esta expresión se ha supuesto que cada átomo metálico contribuye con un electrón de conducción.)

$T(K)$	1	2	3	4		
$c_p(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	0,001182	0,004924	0,013788	0,031515		
$T(K)$	10	20	40	60	80	100
$c_p(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	0,43	3,13	11,3	16,6	19,5	21,3

Representando los cuatro primeros datos de la tabla en una gráfica de  $c_p/T$  frente a  $T^2$ , determínense las constantes  $A$  y  $B$  definidas anteriormente y, a partir de ellas, la temperatura de Debye y la

\* Experimentalmente es más fácil medir  $c_p$ , pero la diferencia entre  $c_p$  y  $c_v$  es despreciable a estas temperaturas.

energía de Fermi del oro. (La constante de Boltzmann vale  $k = 8,6 \times 10^{-5}$  eV/K.)



### Solución

a) A partir de la definición del potencial de Helmholtz

$$F \equiv U - TS \quad (1)$$

y de la expresión diferencial del primer principio en un sistema  $p$ - $V$ , se deduce

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV, \quad (2)$$

de donde se identifica la entropía como

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

Teniendo en cuenta la expresión de  $F$  del enunciado, obtenemos

$$\begin{aligned} S &= 3kN \left[ \frac{1}{3} D(\Theta/T) - \ln(1 - e^{-\Theta/T}) \right] + \\ &+ 3kNT \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\partial D(\Theta/T)}{\partial(\Theta/T)} \right)_V - \frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} \right] \frac{d(\Theta/T)}{dT} = \\ &= 3kN \left[ \frac{3}{4} D(\Theta/T) - \ln(1 - e^{-\Theta/T}) \right], \quad (4) \end{aligned}$$

donde hemos empleado que

$$\frac{dD(x)}{dx} = -\frac{3}{x} D(x) + \frac{3}{e^x - 1} \quad (5)$$

y que  $\Theta$  no depende de  $T$ .



La energía interna se consigue de (1) y vale

$$U = F + TS = 3kNTD(\Theta/T). \quad (6)$$

Finalmente, como

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (7)$$

se tiene

$$C_V = 3kN \left[ 4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right]. \quad (8)$$

b) A temperaturas bajas,  $T \ll \Theta$ , la función de Debye  $D(\Theta/T)$  puede aproximarse por

$$D(\Theta/T) \approx \frac{3T^3}{\Theta^3} \int_0^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy = \frac{T^3}{\Theta^3} \frac{\pi^4}{15}, \quad (9)$$

con lo cual (8) se reduce a

$$C_V^{\text{red}} \approx \frac{12\pi^4 kN}{5} \frac{T^3}{\Theta^3}, \quad (10)$$

donde hemos introducido el superíndice red para distinguir esta expresión de  $C_V$  de la contribución de los electrones libres.

c) El calor molar de un sólido metálico a bajas temperaturas puede expresarse como

$$c_p = AT^3 + BT, \quad (11)$$

donde

$$A = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta^3} \quad \text{y} \quad B = \frac{\pi^2 kR}{2 \varepsilon_F} \quad (12)$$

y  $R$  es la constante de los gases. Así, un ajuste de regresión lineal de  $c_p/T$  frente a  $T^2$  permite determinar las

constantes  $A$  y  $B$  como la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente,

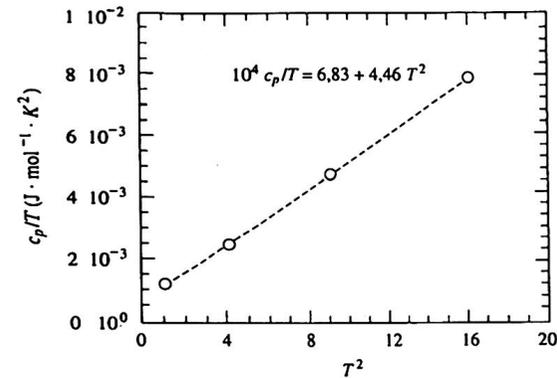
$$c_p/T = AT^2 + B. \quad (13)$$

El resultado de este ajuste por mínimos cuadrados se muestra en la figura y conduce a los valores

$$A = 4,46 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4} \quad (14)$$

y

$$B = 6,83 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$



Las ecs. (12) dan ahora

$$\Theta = 163 \text{ K} \quad \text{y} \quad \varepsilon_F = 5,2 \text{ eV}, \quad (15)$$

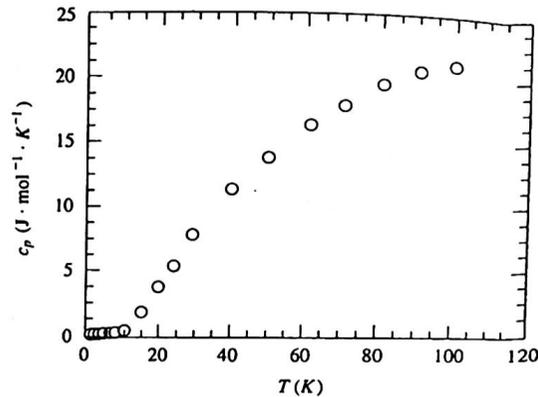
que están bastante próximos a los valores tabulados  $\Theta = 170 \text{ K}$  y  $\varepsilon_F = 5,53 \text{ eV}$ . Los valores tabulados se consiguen mediante ajustes de todos los datos disponibles y no sólo de los cuatro usados aquí. Por ejemplo, la temperatura de Debye se determina ajustando los datos de  $c_p$  a la ec. (11). La gráfica siguiente muestra la curva  $c_p(T)$  del oro, que puede considerarse como bastante típica.

Cabe decir, finalmente, que la contribución electrónica no es importante a temperaturas ordinarias y que la ca-





pacidad calorífica de los sólidos viene determinada fundamentalmente por las vibraciones atómicas.



### Problema 36

La entropía de un alambre metálico de longitud  $L$  está dada por la expresión

$$S(T, L) = S(T, L_0) + k\lambda_0 L_0(L - L_0),$$

siendo  $S(T, L_0)$  el valor de la entropía correspondiente a la longitud natural del hilo  $L_0$  (función solamente de la temperatura),  $k$  una constante positiva y  $\lambda_0$  el coeficiente de dilatación lineal a tensión nula

$$\lambda_0 \equiv \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}.$$

Hállese la ecuación de estado del alambre sabiendo que su coeficiente de dilatación lineal a tensión constante vale

$$\lambda_t = \frac{L_0}{L} \lambda_0.$$



### Solución

Teniendo en cuenta que, en un sistema constituido por un hilo metálico,  $T$  y  $L$  son las variables naturales del potencial de Helmholtz, la expresión

$$dF = -SdT + \tau dL \quad (1)$$

permite deducir que

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \quad \text{y} \quad \tau = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T, \quad (2)$$

y, por el teorema de igualdad de las derivadas cruzadas, se obtiene una relación de Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L, \quad (3)$$

que nos va a ser de gran utilidad.

En efecto, como

$$S(T, L) = S(T, L_0) + k\lambda_0 L_0(L - L_0), \quad (4)$$

resulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = k\lambda_0 L_0, \quad (5)$$

y teniendo en cuenta (3), así como la definición de  $\lambda_0$ , podemos escribir

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L = -k\lambda_0 L_0 = -k \frac{dL_0}{dT}, \quad (6)$$

ecuación que integrada da

$$\tau = -kL_0 + f(L), \quad (7)$$



siendo  $f(L)$  una función desconocida de  $L$ , cuya determinación sólo puede conseguirse haciendo uso de la información adicional que nos facilita el enunciado.

Derivando implícitamente la ec. (7) con respecto a  $L$  manteniendo  $\tau$  constante, se consigue

$$0 = -k \frac{dL_0}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial L} \right)_\tau + \frac{df(L)}{dL} \quad (8)$$

Ahora bien, como

$$\lambda_\tau \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau = \frac{L_0}{L} \lambda_0, \quad (9)$$

resulta

$$\left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau = \lambda_0 L_0 = \frac{dL_0}{dT}, \quad (10)$$

expresión que sustituida en (9) permite deducir la ecuación

$$0 = -k + \frac{df(L)}{dL} \quad (11)$$

y, por integración,

$$f(L) = kL + C, \quad (12)$$

siendo  $C$  una constante. De esta forma, la ec. (8) se expresa así

$$\tau = k(L - L_0) + C. \quad (13)$$

Por último, teniendo en cuenta que  $L = L_0$  cuando  $\tau = 0$ , la constante  $C$  vale cero y

$$\tau = k(L - L_0), \quad (14)$$

que es la ecuación de estado solicitada (ley de Hooke).



### Problema 37

El equilibrio de una gota líquida que reposa sobre una superficie sólida plana en ausencia de efectos gravitatorios se describe expresando el potencial de Helmholtz de este sistema como suma de contribuciones de las fases sólida, líquida y vapor y contribuciones de las superficies de separación entre ellas

$$F = F_S + F_L + F_V + F_{SL} + F_{SV} + F_{LV}.$$

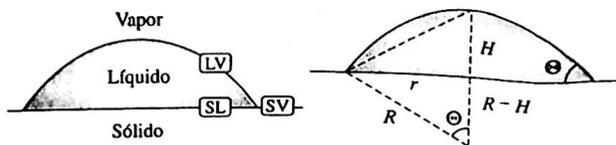
Si consideramos indeformable la superficie sólida y despreciables las interacciones moleculares con la fase vapor, el cambio en la forma y/o tamaño de la gota a temperatura constante provoca una variación

$$\begin{aligned} dF &\approx dF_L + dF_V + dF_{SL} + dF_{LV} = \\ &= -p_L dV_L - p_V dV_V + \left( \frac{\partial F_{SL}}{\partial A_{SL}} \right)_T dA_{SL} + \\ &+ \left( \frac{\partial F_{LV}}{\partial A_{LV}} \right)_T dA_{LV} = \\ &= -(p_L - p_V) dV_L + \gamma_{SL} dA_{SL} + \gamma_{LV} dA_{LV}, \end{aligned}$$

donde hemos tenido en cuenta que el volumen total del sistema  $S + L + V$  es constante e introducido las energías libres (o tensiones) superficiales de las superficies  $SL$  y  $LV$  como las parciales de  $F$  con respecto al área de la correspondiente superficie. Sabiendo que la gota adopta la forma de un casquete esférico de radio de curvatura  $R$  y que

$$V_L = \frac{1}{6} \pi H(3r^2 + H^2), \quad A_{SL} = \pi r^2, \quad A_{LV} = \pi(r^2 + H^2),$$

a) determínese el ángulo de contacto  $\Theta$  a partir de la condición de mínimo para  $F$  manteniendo  $V_L$  constante y



b) calcúlese la diferencia de presiones entre el interior y el exterior de la gota, expresada en función de  $R$ , a partir de la condición de mínimo para  $F$  manteniendo  $\Theta$  constante e igual al valor hallado en el apartado anterior.

c) Discútase el valor de  $\Theta$  cuando  $\gamma_{SL} = \gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SL} = 0$  y  $\gamma_{SL} < -\gamma_{LV}$ . (Obsérvese que  $\gamma_{LV} > 0$  pero  $\gamma_{SL}$  puede ser positiva o negativa.)\*

### Solución

a) Cuando la gota cambia de forma manteniendo su volumen constante se cumplen

$$dV_L = \pi H r dr + \frac{1}{2} \pi (r^2 + H^2) dH = 0 \quad (1)$$

$$dA_{LV} = \frac{r^2 - H^2}{r^2 + H^2} 2\pi r dr = \cos \Theta 2\pi r dr \quad (2)$$

$$dA_{SL} = 2\pi r dr \quad (3)$$

y, en la situación de equilibrio,

$$dF = (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta) 2\pi r dr = 0, \quad (4)$$

de modo que el ángulo de contacto viene dado por la relación

$$\cos \Theta = -\frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (5)$$

\* Basado en el artículo de J. Pellicer, J. A. Manzanares y S. Mafé publicado en *Am. J. Phys.*, 63 (1995) 542.

que se conoce como ecuación de Young-Dupré. La relación  $\cos \Theta = (r^2 - H^2)/(r^2 + H^2)$  empleada en la ec. (2) se deduce fácilmente de la construcción geométrica mostrada en el enunciado.

b) Cuando la gota cambia su volumen manteniendo constante el ángulo de contacto se cumplen

$$d \cos \Theta = \frac{4rH}{(r^2 + H^2)^2} (H dr - r dH) = 0 \quad (6)$$

$$dV_L = \pi H r dr + \frac{1}{2} \pi (r^2 + H^2) dH = \frac{1}{2} \pi H \frac{3r^2 + H^2}{r} dr \quad (7)$$

$$dA_{LV} = \frac{r^2 - H^2}{r^2} 2\pi r dr \quad (8)$$

$$dA_{SL} = 2\pi r dr \quad (9)$$

y, en la situación de equilibrio,

$$dF = -(p_L - p_V) \frac{1}{2} \pi H \frac{3r^2 + H^2}{r} dr + \left( \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \frac{r^2 - H^2}{r^2} \right) 2\pi r dr = 0, \quad (10)$$

de modo que la diferencia de presiones viene dada por

$$p_L - p_V = \left( \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \frac{r^2 - H^2}{r^2} \right) \frac{4r^2}{H(3r^2 + H^2)} \quad (11)$$

o bien, empleando que

$$\gamma_{SL} = -\gamma_{LV} \cos \Theta = -\gamma_{LV} \frac{r^2 - H^2}{r^2 + H^2} \quad (12)$$



y

$$R = \frac{r^2 + H^2}{2H} \quad (13)$$

$$p_L - p_v = \frac{2\gamma_{LV}}{R}, \quad (14)$$

que se conoce como ecuación de Laplace y que nos dice que la presión en el interior de la gota es mayor que en el exterior y que la diferencia es tanto más grande cuanto menor es el radio de curvatura de la gota.

c) Si  $\gamma_{SL} = \gamma_{LV}$  la energía libre por unidad de área de la superficie SL es la misma que en la superficie LV y esto implica que el sólido se comporta como el vapor y que las interacciones con las moléculas del sólido son despreciables, al igual que lo eran las interacciones con el vapor. Es decir, la gota líquida se comporta igual sobre la superficie sólida que si estuviera inmersa en una fase vapor. Bajo estas condiciones el ángulo de contacto es

$$\cos \Theta = -\frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = -1 \rightarrow \Theta = 180^\circ \quad (15)$$

y la gota toma forma esférica.

Si  $\gamma_{SL} = 0$  la superficie SL no contribuye a la variación de energía libre del sistema, lo que significa que las moléculas que se encuentran allí se comportan igual que en el interior del líquido. Es decir, no hay diferencia entre las interacciones de una molécula del líquido con otras del líquido y con otras del sólido. Ahora,

$$\cos \Theta = -\frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = 0 \rightarrow \Theta = 90^\circ \quad (16)$$

y la gota toma forma hemiesférica.

Finalmente, si  $\gamma_{SL}$  es negativo el sistema reduce su energía libre aumentando el área de la superficie SL, lo que significa que las interacciones entre moléculas del líquido y del sólido son más favorables que las interacciones entre moléculas del líquido. En este caso,  $\cos \Theta > 0$ ,  $\Theta < 90^\circ$  y la gota tiende a esparcirse sobre la superfi-

cie sólida. Ahora bien, si  $\gamma_{SL} < -\gamma_{LV}$  la tendencia a esparcirse es tan grande que no hay ningún valor de  $\Theta$  que permita que se cumpla la ecuación de Young-Dupré. Es decir, no es posible mantenerse en equilibrio bajo estas condiciones y la gota se esparce completamente ( $A_{SL}, A_{LV} \rightarrow \infty$ ).

Cuando se introduce un tubo capilar en un recipiente con agua se observa que cierta cantidad de agua asciende por el tubo hasta una altura que es tanto mayor cuanto menor es el radio del tubo. Este ascenso capilar supone un aumento  $\Delta E_p$  de la energía potencial gravitatoria del sistema  $\gamma$ , por tanto, las interacciones moleculares que se consiguen con el aumento del área de contacto del líquido con las paredes del tubo sólido han de implicar una disminución de la energía del sistema mayor que  $\Delta E_p$ . Si suponemos que la variación del potencial de Helmholtz del sistema cuando, a temperatura constante, la columna capilar cambia de altura y/o forma (es decir, cambia su ángulo de contacto) puede describirse como

$$dF \approx \gamma_{SL} dA_{SL} + \gamma_{LV} dA_{LV} + mg dh$$

y describiendo la superficie líquido-vapor (LV) como un casquete esférico,

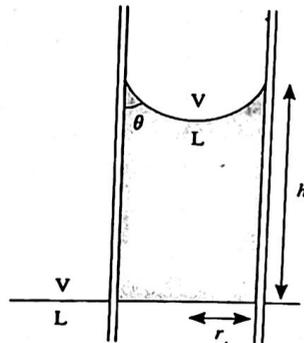
a) calcúlese el ángulo de contacto  $\theta$  a partir de la condición de mínimo para  $F$  manteniendo constante la masa (o el volumen) de agua en la columna y despreciando el término gravitatorio en  $dF$ ,

b) calcúlese la altura  $h$  a la que asciende la columna a partir de la condición de mínimo de  $F$  manteniendo  $\theta$  constante\*.

\* Basado en el artículo de J. Pellicer, J. A. Manzanares y S. Mafé publicado en *Am. J. Phys.*, 63 (1995) 542.



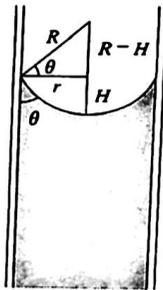
### Problema 38



**Solución**

a) El volumen  $V$  de agua en la columna se calcula como el volumen de un cilindro de radio  $r$  y altura  $h$  menos el volumen del casquete esférico (véanse las expresiones del problema anterior)

$$V = \pi r^2 h - \frac{1}{6} \pi H(3r^2 + H^2) \quad (1)$$



de modo que, cuando  $V$  es constante,

$$dV = \pi r^2 dh - \frac{1}{2} \pi(r^2 + H^2) dH = 0, \quad (2)$$

pues el radio  $r$  del tubo también es constante.



Introduciendo el ángulo de contacto  $\theta$  a partir de la relación

$$\cos \theta = \frac{r}{R} = \frac{2Hr}{r^2 + H^2}, \quad (3)$$

la ecuación anterior se reduce a

$$r \cos \theta dh = H dH. \quad (4)$$

Además, las variaciones de  $A_{SL}$  y  $A_{LV}$  cuando  $V$  es constante son

$$dA_{LV} = 2\pi H dH \quad (5)$$

$$dA_{SL} = 2\pi r dh. \quad (6)$$

Así, la condición de mínimo de  $F$  queda

$$\begin{aligned} dF &\approx \gamma_{SL} 2\pi r dh + \gamma_{LV} 2\pi H dH = \\ &= (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta) 2\pi r dh = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

de modo que

$$\cos \theta = - \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}. \quad (8)$$

b) Cuando  $\theta$  es constante, como  $r$  también lo es,  $dA_{LV} = 0$  y

$$dA_{SL} = 2\pi r dh, \quad (9)$$

de modo que la condición de mínimo de  $F$  se simplifica a

$$dF \approx \gamma_{SL} 2\pi r dh + mg dh = 0 \quad (10)$$

o bien

$$mg = -\gamma_{SL} 2\pi r = \gamma_{LV} 2\pi r \cos \theta. \quad (11)$$



Escribiendo la masa de la columna como

$$m = \rho V = \rho \pi r^2 \left( h - \frac{1}{6} \pi H \left( \frac{3r^2 + H^2}{r^2} \right) \right) \approx \rho \pi r^2 h \quad (12)$$

la altura de la columna es

$$h = \frac{m}{\rho \pi r^2} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{\rho g r} = \frac{2\gamma_{LV}}{\rho g R}, \quad (13)$$

que se conoce como ecuación de Jurin y donde  $R$  es el radio de curvatura de la superficie LV. Aunque ésta es la expresión habitual del ascenso capilar, conviene escribirla como

$$h = - \frac{2\gamma_{SL}}{\rho g r} \quad (14)$$

para hacer notar que  $h > 0$  (ascenso capilar) cuando las interacciones SL o de adhesión son favorables y disminuyen la energía del sistema ( $\gamma_{SL} < 0$ ), mientras que  $h < 0$  (descenso capilar) cuando  $\gamma_{SL} > 0$ , es decir, cuando las interacciones LL o de cohesión dominan sobre las de adhesión. En cualquier caso, son las fuerzas SL y, por tanto,  $\gamma_{SL}$  las que determinan el ascenso o descenso capilar y no  $\gamma_{LV}$  como podría deducirse a partir de la ec. (13).

### Problema 39

Las ecuaciones de estado de un alambre metálico y de un cilindro de caucho son, respectivamente,

$$\tau = k(L - L_0) \quad \text{y} \quad \tau = aT \left[ \frac{L}{L_0} - \left( \frac{L_0}{L} \right)^2 \right],$$

donde las diferentes variables ( $\tau$ ,  $L$  y  $L_0$ ) poseen el significado habitual, mientras que  $a$  y  $k$  son dos constantes.



a) Determinése el signo de la variación de temperatura de ambos sistemas cuando se someten a un proceso de tracción reversible y adiabático.

b) Considérese ahora que el proceso de tracción reversible es isoterma y estúdiense el signo del cambio de entropía en los dos sistemas.

### Solución

a) Si tomamos la entropía como una función de la temperatura y la tensión, podemos escribir

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\tau dT + \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_T d\tau. \quad (1)$$

Teniendo ahora en cuenta la definición de capacidad calorífica a tensión constante, resulta

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\tau = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_\tau = \frac{C_\tau}{T}. \quad (2)$$

Además, de la definición del potencial de Gibbs para un sistema elástico

$$G = U - TS - \tau L \quad (3)$$

se obtiene

$$dG = -S dT - L d\tau, \quad (4)$$

de donde se deduce la relación de Maxwell

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_T = \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau. \quad (5)$$

De esta forma, la ec. (1) se transforma en

$$dS = C_\tau \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau d\tau \quad (6)$$



o, empleado la definición del coeficiente de dilatación lineal a tensión constante,

$$dS = C_\tau \frac{dT}{T} + \lambda_\tau L d\tau. \quad (7)$$

Para un proceso reversible y adiabático, la ec. (7) se reduce a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S = -\frac{\lambda_\tau TL}{C_\tau}, \quad (8)$$

donde  $C_\tau$  es siempre positivo.

En un alambre metálico deformado,  $\lambda_\tau > 0$  (véase el problema 8) y se verifica que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S < 0, \quad (9)$$

de modo que la tracción reversible y adiabática conlleva un enfriamiento del alambre.

En un cilindro de caucho estirado,  $\lambda_\tau < 0$  salvo para pequeños alargamientos (véase el problema 8). Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_S > 0 \quad (10)$$

y la tracción reversible y adiabática conlleva ahora un calentamiento del caucho.

b) El efecto de una tracción reversible e isoterma sobre la entropía puede conseguirse considerando la expresión

$$dF = -SdT + \tau dL, \quad (11)$$

que se deduce de la definición del potencial de Helmholtz y de la cual se obtiene la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L. \quad (12)$$

En un hilo metálico, a partir de la ecuación de estado resulta

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_T = -kL_0 \frac{dL_0}{dT} = -kL_0^2 \lambda_0, \quad (13)$$

donde  $\lambda_0 > 0$  es el coeficiente de dilatación lineal a tensión nula

$$\lambda_0 \equiv \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}. \quad (14)$$

Por lo tanto, de (12) se deduce

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = kL_0^2 \lambda_0 > 0, \quad (15)$$

es decir, en un proceso de tracción reversible e isoterma aumenta la entropía del alambre.

Análogamente, para una muestra de caucho se obtiene

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_T = a \left[ \frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2 \right] - aT\lambda_0 \left[ \frac{L}{L_0} + 2\left(\frac{L_0}{L}\right)^2 \right] \quad (16)$$

y, despreciando el último término (véase el problema 28) y teniendo en cuenta (12),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \approx -a \left[ \frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2 \right] < 0. \quad (17)$$

Por lo tanto, un proceso de tracción reversible e isoterma disminuye la entropía del cilindro de caucho.



### Problema 40

Entre las armaduras de un condensador plano paralelo cuya capacidad eléctrica en el vacío es  $C_0$ , se



introduce un dieléctrico líquido cuya constante dieléctrica varía con la temperatura según la ley

$$\epsilon(T) = a + \frac{b}{T} \quad (b > 0).$$

A continuación se pone todo en contacto térmico con un foco de calor de temperatura  $T_0$  y se comunica reversiblemente al condensador una carga que varía de cero a  $q_0$ . Calcúlese:

- la variación de entropía del dieléctrico,
- el calor transferido entre el dieléctrico y el foco,
- el trabajo realizado durante la carga del condensador y
- la variación de energía interna del dieléctrico.

Supóngase despreciable la variación de volumen del dieléctrico durante el proceso de carga del condensador.

### Solución

Cuando en el proceso de carga de un condensador se supone despreciable la variación de volumen del dieléctrico, éste queda bien caracterizado desde el punto de vista termodinámico mediante las variables  $\phi$  (potencial eléctrico),  $q$  (carga) y  $T$ . En este tipo de sistemas, el trabajo elemental se expresa

$$\delta W = -\phi dq \quad (1)$$

y la ecuación fundamental de la Termodinámica se escribe

$$dU = TdS + \phi dq. \quad (2)$$

La variación elemental del potencial de Helmholtz

$$dF = -SdT + \phi dq \quad (3)$$

permite deducir la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_q, \quad (4)$$

que nos servirá de punto de partida para la resolución de este problema.

a) Como

$$q = C_0 \epsilon(T) \phi \quad (5)$$

resulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_q = \frac{q}{C_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{q}{C_0} \frac{b}{(aT+b)^2}, \quad (6)$$

donde se ha empleado la expresión de  $\epsilon(T)$  del enunciado. La integración de (6) a  $T = T_0$  constante entre cero y  $q_0$  da

$$\Delta S_{\text{dieléct}} = -\frac{1}{2} \frac{q_0^2}{C_0} \frac{b}{(aT_0 + b)^2} < 0. \quad (7)$$

b) La cantidad de calor intercambiada por el dieléctrico con el foco durante el proceso de carga vale

$$Q = T_0 \Delta S_{\text{dieléct}}, \quad (8)$$

es decir,

$$Q = -\frac{1}{2} \frac{q_0^2}{C_0} \frac{bT_0}{(aT_0 + b)^2} < 0, \quad (9)$$

así que el dieléctrico cede calor al foco. Como el proceso de carga es reversible, la variación de entropía del foco es

$$\Delta S_{\text{foco}} = -\Delta S_{\text{dieléct}} > 0. \quad (10)$$





c) El trabajo realizado durante la carga del condensador se deduce directamente de la integración de (1) como

$$W = - \int_0^{q_0} \phi dq \quad (11)$$

y el empleo de la ec. (5) conduce al resultado

$$\begin{aligned} W &= - \frac{1}{C_0 \epsilon(T_0)} \int_0^{q_0} q dq = - \frac{1}{2} \frac{q_0^2}{C_0 \epsilon(T_0)} = \\ &= - \frac{1}{2} \frac{q_0^2 T_0}{C_0 (aT_0 + b)}. \end{aligned} \quad (12)$$

d) La variación de energía interna del dieléctrico se determina por el primer principio y vale

$$\begin{aligned} \Delta U = Q - W &= - \frac{1}{2} \frac{q_0^2 b T_0}{C_0 (aT_0 + b)^2} + \frac{1}{2} \frac{q_0^2 T_0}{C_0 (aT_0 + b)} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{q_0^2 a T_0^2}{C_0 (aT_0 + b)^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

## Problema 41

En ocasiones se define el gas ideal como aquel cuya energía interna es función solamente de la temperatura (ley de Joule).

a) Póngase de manifiesto que esta propiedad no es exclusiva del gas ideal demostrando que un gas real que cumpla la ecuación de estado

$$pv = RT + bp,$$

donde  $b$  es una constante característica del gas, también obedece la ley de Joule.

b) Obténgase la forma general de la ecuación de estado de un gas cuya energía interna sólo dependa de la temperatura.

## Solución

a) En virtud del primer y segundo principios de la Termodinámica se verifica

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (1)$$

Por lo tanto, para este gas real,

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \frac{R}{v-b} - p = 0 \quad (2)$$



y también

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (3)$$

ya que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} \neq 0. \quad (4)$$

Queda pues demostrado que este gas real obedece la ley de Joule.

b) Si en la expresión (1) exigimos la condición  $(\partial u/\partial v)_T = 0$ , se obtiene la ecuación

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} \quad (5)$$

cuya integración conduce a una ecuación de estado de la forma

$$pf(v) = T, \quad (6)$$

siendo  $f(v)$  una función arbitraria del volumen molar.

### Problema 42

a) Demuéstrese que, para un gas de Van der Waals a temperaturas y volúmenes moderadamente altos, se cumple la relación

$$c_p - c_v \approx R + \frac{2ap}{RT^2}.$$

b) Determinése el error relativo cometido cuando se admite que  $c_p - c_v = R$  para el amoniaco ( $a = 4,170 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  y  $b = 0,03707 \text{ L/mol}$ ) en los estados 1 (598,2 K, 130,4 atm) y 2 (423,2 K, 3,04 atm).

a) La relación de Mayer generalizada nos permite escribir  $c_p - c_v$  en la forma

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left/\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right., \quad (1)$$

pudiendo determinarse estas derivadas parciales directamente a partir de la ecuación de estado

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (2)$$

El resultado es

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{1}{R} \left[ \frac{RT}{v - b} - \frac{2a(v - b)}{v^3} \right]. \quad (4)$$

Llevando ahora las expresiones (3) y (4) a (1) se obtiene la fórmula exacta

$$c_p - c_v = R \frac{1}{1 - \frac{2a(v - b)^2}{RTv^3}} \quad (5)$$

o bien

$$c_p - c_v = R \frac{1}{1 - x}, \quad (6)$$

donde  $x$  queda definido por comparación con la ec. (5).

Cuando  $x \ll 1$ , la expresión (6) se reduce a

$$c_p - c_v \approx R(1 + x). \quad (7)$$

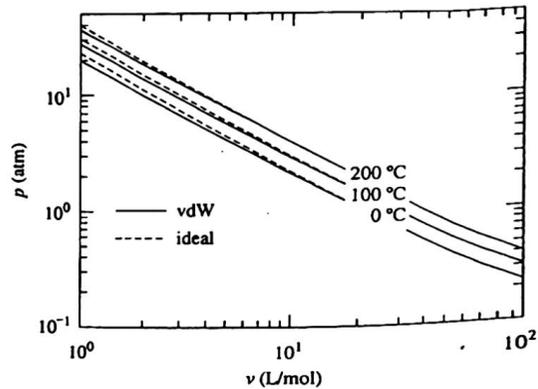


### Solución

Ahora bien, como dicha condición se cumple para valores moderadamente altos de  $T$  y  $v$ , se tiene también que

$$x \approx \frac{2a}{RTv} \approx \frac{2ap}{R^2T^2}, \quad (8)$$

donde se ha hecho uso de la aproximación  $pv \approx RT$ . La bondad de las dos aproximaciones empleadas en la ecuación anterior (es decir, despreciar  $b$  frente a  $v$  y emplear la ecuación del gas ideal) puede comprobarse en la figura siguiente, que muestra las isotermas del amoníaco obtenidas con los valores de  $a$  y  $b$  del enunciado en comparación con las de un gas ideal. En el rango de  $T$  y  $v$  altos, las diferencias entre estas dos ecuaciones de estado son inapreciables.



Finalmente, combinando las expresiones (7) y (8), resulta

$$c_p - c_v \approx R + \frac{2ap}{RT^2}, \quad (9)$$

como queríamos demostrar.

b) El error relativo cometido cuando se admite que

$c_p - c_v = R$  para un gas de Van der Waals, puede determinarse a partir de la expresión

$$r \equiv \frac{(c_p - c_v) - R}{c_p - c_v} = 1 - \frac{R}{c_p - c_v}, \quad (10)$$

la cual, teniendo en cuenta las ecs. (6) y (8), se reduce a

$$r = x \approx \frac{2ap}{R^2T^2}. \quad (11)$$

Para calcular los valores de  $r$  correspondientes a los estados 1 y 2 del amoníaco, basta sustituir las variables por los valores que se facilitan en el enunciado, tomando para la constante de los gases ideales el valor  $R = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Los resultados son

$$r_1 = 0,45 = 45\% \quad (12)$$

y

$$r_2 = 0,021 = 2,1\%. \quad (13)$$

Como era previsible, es en el estado 2 donde puede aceptarse que  $c_p - c_v \approx R$ .

### Problema 43

En la red de isotermas de un gas real, la isoterma crítica presenta un punto de inflexión con tangente horizontal. En el caso de la ecuación de Van der Waals, esto conduce a las expresiones

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b \quad \text{y} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb},$$

que se usan para determinar las constantes  $a$  y  $b$  en función de las constantes críticas medidas experimentalmente. Sin embargo, hay tres ecuaciones para dos incógnitas ( $a$  y  $b$ ) y esto implica que, de-



pendiendo de qué par de variables se escojan para calcular  $a$  y  $b$ , se obtendrá en cada caso un resultado diferente. Teniendo en cuenta que, para el nitrógeno,  $p_c = 33,5$  atm,  $T_c = 126,2$  K y  $v_c = 90$  cm<sup>3</sup>/mol, obténganse los cinco valores de  $a$  y  $b$  (tres de  $a$  y dos de  $b$ ).

### Solución

De la segunda de las ecuaciones del enunciado se obtiene

$$b_1(v_c) = \frac{1}{3} v_c \quad (1)$$

y la eliminación de  $a$  entre la primera y tercera nos facilita la expresión

$$b_2(p_c, T_c) = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \quad (2)$$

En las ecs. (1) y (2), el subíndice de  $b$  numera las expresiones y entre paréntesis se indican las magnitudes críticas de las que depende  $b$  en dicha expresión.

De manera análoga se deducen

$$a_1(v_c, T_c) = \frac{9}{8} RT_c v_c \quad (3)$$

$$a_2(p_c, T_c) = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (4)$$

$$a_3(p_c, v_c) = 3p_c v_c^2 \quad (5)$$

En particular, para el caso del nitrógeno resultan los valores siguientes

$$b_1 = 0,0300 \text{ L/mol} \quad (6)$$

$$b_2 = 0,0386 \text{ L/mol} \quad (7)$$

$$a_1 = 1,048 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \quad (8)$$

$$a_2 = 1,349 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \quad (9)$$

$$a_3 = 0,815 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \quad (10)$$

Los valores de  $a$  y  $b$  obtenidos serán más concordantes entre sí en la medida en que, para representar el comportamiento de una sustancia pura, se utilice una ecuación de estado que prediga un factor de compresibilidad crítico  $z_c \equiv p_c v_c / RT_c$  más parecido al que presenta la sustancia en cuestión. Así, en el caso de la ecuación de Van der Waals,  $z_c = 3/8 = 0,375$  mientras que el valor experimental obtenido para el nitrógeno es  $z_c = 0,291$  y de aquí las discrepancias entre los valores anteriores. De todos ellos, son  $a_2$  y  $b_2$  los que se asignan a los parámetros  $a$  y  $b$ , pues los valores experimentales de  $p_c$  y  $T_c$  son más precisos que los de  $v_c$ .

La ecuación de estado de un gas real  $f(p, v, T) = 0$  escrita para  $T = T_c$  y representada en un diagrama  $p$ - $V$  presenta en el punto crítico un punto de inflexión con tangente horizontal, de modo que en él se cumplen

$$p = p_c, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0.$$

Un punto de estas características se denomina matemáticamente punto de contacto de tercer orden con la isobara  $p = p_c$  e implica que la ecuación de estado puede escribirse en la forma

$$f(p_c, v, T_c) = p_c (v - v_c)^3 = 0.$$

Así, por comparación directa de los dos primeros miembros de esta ecuación, se pueden obtener el



### Problema 44



factor de compresibilidad crítico  $z_c \equiv p_c v_c / RT_c$  y los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado. Utilícese este método con las ecuaciones

a) Van der Waals  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$

b) Berthelot  $\left(p + \frac{a}{v^2 T}\right)(v - b) = RT$

c) Redlich-Kwong  $\left(p + \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}\right)(v - b) = RT.$

**Solución**

a) Escribamos la ecuación de estado de Van der Waals en forma de ecuación cúbica en  $v$

$$pv^3 - (RT + pb)v^2 + av - ab = 0 \quad (1)$$

y particularicémosla para  $p = p_c$  y  $T = T_c$

$$p_c v^3 - (RT_c + p_c b)v^2 + av - ab = 0. \quad (2)$$

Si la comparamos con

$$p_c(v - v_c)^3 = p_c v^3 - 3p_c v_c v^2 + 3p_c v_c^2 v - p_c v_c^3 = 0 \quad (3)$$

obtenemos el sistema

$$\begin{aligned} RT_c + p_c b &= 3p_c v_c \\ a &= 3p_c v_c^2 \\ ab &= p_c v_c^3, \end{aligned} \quad (4)$$

que nos permite despejar

$$a = 3p_c v_c^2, \quad b = v_c/3 \quad \text{y} \quad z_c = 3/8. \quad (5)$$



b) Procediendo de manera análoga, escribamos la ecuación de Berthelot en la forma (con  $p = p_c$  y  $T = T_c$ )

$$p_c v^3 - (RT_c + p_c b)v^2 + \frac{a}{T_c} v - \frac{ab}{T_c} = 0 \quad (6)$$

y, al compararla con la ec. (3), obtenemos el sistema

$$\begin{aligned} RT_c + p_c b &= 3p_c v_c \\ \frac{a}{T_c} &= 3p_c v_c^2 \\ \frac{ab}{T_c} &= p_c v_c^3, \end{aligned} \quad (7)$$

cuya solución es

$$a = 3p_c v_c^2 T_c, \quad b = v_c/3 \quad \text{y} \quad z_c = 3/8. \quad (8)$$

c) Por último, la ecuación de Redlich-Kwong (para  $p = p_c$  y  $T = T_c$ ) puede escribirse como

$$p_c v^3 - RT_c v^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{T_c}} - RbT_c - p_c b^2\right)v - \frac{ab}{\sqrt{T_c}} = 0. \quad (9)$$

El sistema que resulta en este caso es

$$\begin{aligned} RT_c &= 3p_c v_c \\ \frac{a}{\sqrt{T_c}} - RbT_c - p_c b^2 &= 3p_c v_c^2 \\ \frac{ab}{\sqrt{T_c}} &= p_c v_c^3, \end{aligned} \quad (10)$$

que nos lleva al resultado

$$z_c = 1/3, \quad (11)$$

pero que no nos permite resolver explícitamente para  $a$  y  $b$ .



Ahora bien, a la vista de la ecuación de estado de Redlich-Kwong resulta evidente, por análisis dimensional, que

$$a = \alpha p_c v_c^2 \sqrt{T_c} \quad (12)$$

y

$$b = \beta v_c \quad (13)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son dos constantes adimensionales desconocidas.

Sustituyendo (12) y (13) en la tercera ec. (10) obtenemos

$$\alpha = 1/\beta \quad (14)$$

y llevando (12), (13) y (14) a la segunda ec. (10) resulta

$$\frac{1}{\beta} - 3\beta - \beta^2 = 3, \quad (15)$$

que puede escribirse como

$$(\beta + 1)^3 = 2. \quad (16)$$

Así,

$$\beta = \sqrt[3]{2} - 1, \quad (17)$$

con lo cual

$$a = \frac{1}{\sqrt[3]{2} - 1} p_c v_c^2 \sqrt{T_c} \quad (18)$$

y

$$b = (\sqrt[3]{2} - 1) v_c \quad (19)$$

### Problema 45

a) Demuéstrese que, a presiones moderadas y temperaturas no muy bajas, la ecuación de estado de Berthelot

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT$$

puede escribirse en la forma

$$pv \approx RT \left[ 1 + \frac{p}{p_c} f\left(\frac{T}{T_c}\right) \right],$$

donde  $p_c$  y  $T_c$  son la presión y temperatura críticas y  $f(T/T_c)$  es una función de la temperatura definida por la expresión

$$f\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{1}{8} \frac{T_c}{T} \left( 1 - \frac{27}{8} \frac{T_c^2}{T^2} \right).$$

b) Se ha sugerido que las relaciones empíricas

$$a = \frac{16}{3} p_c v_c^2 T_c, \quad b = \frac{1}{4} v_c \quad \text{y} \quad z_c \equiv \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{9}{32}$$

conducen a una nueva función  $f(T/T_c)$  con la que el volumen del gas deducido a partir de la ecuación de Berthelot se corresponde mucho mejor con el observado experimentalmente hasta una presión de 10 atm. Dedúzcase la expresión de esta nueva función  $f(T/T_c)$ .

c) Calcúlese el volumen molar del amoníaco gaseoso a una presión de 3,04 atm y una temperatura de 50 °C suponiendo que su comportamiento obedece a la ecuación de Berthelot en las dos versiones mencionadas. Compárense los resultados obtenidos con el valor experimental de 8,50 L/mol. Tómese  $T_c = 405,55$  K y  $p_c = 111,5$  atm.



### Solución

Es bien conocido que la curva  $p - v$  presenta una inflexión con tangente horizontal en el punto crítico, de modo que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0. \quad (1)$$



Escribiendo la ecuación de Berthelot en la forma

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (2)$$

resulta que en el punto crítico

$$p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{T_c v_c^2}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{T_c v_c^3} = 0 \quad (4)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{T_c v_c^4} = 0, \quad (5)$$

cuya solución es

$$a = 3p_c v_c^2 T_c, \quad b = \frac{1}{3} v_c \quad \text{y} \quad z_c \equiv \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (6)$$

Por otra parte, si multiplicamos por  $v$  los dos miembros de la ec. (2), resulta

$$pv = \frac{RT}{1 - b/v} - \frac{a}{Tv}. \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que, a presiones moderadas y temperaturas no muy bajas,  $b \ll v$ , entonces

$$\frac{1}{1 - b/v} \approx 1 + \frac{b}{v} \quad (8)$$

y la expresión (7) se transforma en

$$pv \approx RT + \frac{RbT - a/T}{v}, \quad (9)$$

donde el segundo término de la derecha representa la desviación del comportamiento ideal del gas y es previ-

siblemente menor que  $RT$ . Podemos, por tanto, reescribir la ec. (9) haciendo uso de la aproximación  $v \approx RT/p$  en su segundo término de la derecha (pues sólo nos interesa aquí la corrección de primer orden a la ecuación del gas ideal y los términos de segundo orden en  $b/v$  ya han sido despreciados en (8)), con lo que queda

$$pv \approx RT + \left(b - \frac{a}{RT^2}\right) p. \quad (10)$$

Llevando ahora las expresiones (6) a la ec. (10) se obtiene

$$pv \approx RT \left[1 + \frac{p}{p_c} f\left(\frac{T}{T_c}\right)\right], \quad (11)$$

donde

$$f\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{1}{8} \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{27}{8} \frac{T_c^2}{T^2}\right), \quad (12)$$

como queríamos demostrar.

b) Si, en lugar de las expresiones (6), introducimos en la ec. (10) las relaciones empíricas proporcionadas en el enunciado y la transformamos en la forma de la ec. (11), ahora resulta que

$$f\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{9}{128} \frac{T_c}{T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2}\right). \quad (13)$$

c) Usando las expresiones (11) y (12) para determinar el volumen molar del amoníaco gaseoso en las condiciones que se citan en el enunciado resulta un valor de 8,56 L/mol, lo que se traduce en una desviación del 0,71 % respecto del valor experimental de 8,50 L/mol. Sin embargo, si se utilizan las expresiones (11) y (13), el valor que se encuentra es de 8,54 L/mol y la desviación correspondiente es sólo del 0,47 %.



**Problema 46**

a) Determinése el valor del factor de compresibilidad crítico  $z_c \equiv p_c v_c / RT_c$  de un gas real que obedezca la primera ecuación de Dieterici

$$p(v - b) = RTe^{-a/RTv},$$

siendo  $a$  y  $b$  parámetros propios del gas.

b) Repítase el cálculo para un gas que obedezca la segunda ecuación de Dieterici

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT,$$

donde  $a$  y  $b$  son otros parámetros típicos del gas.

c) Finalmente, compárense los resultados conseguidos en los dos apartados anteriores, entre sí y con el factor de compresibilidad crítico que se obtiene de la ecuación de Van der Waals, y coméntense los resultados.

**Solución**

a) Si exigimos la condición de que, en el punto crítico, la isoterma correspondiente presenta un punto de inflexión con tangente horizontal, deberán cumplirse las ecuaciones

$$p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} e^{-a/RT_c v_c} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} e^{-a/RT_c v_c} + \frac{a}{v_c^2(v_c - b)} e^{-a/RT_c v_c} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} e^{-a/RT_c v_c} - \frac{a}{v_c^2(v_c - b)^2} e^{-a/RT_c v_c} = 0$$

$$-\frac{(3v_c^2 - 2bv_c)a}{v_c^4(v_c - b)^2} e^{-a/RT_c v_c} + \frac{a^2}{RT_c v_c^4(v_c - b)} e^{-a/RT_c v_c} = 0. \quad (3)$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones resultan

$$p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad (4)$$

$$v_c = 2b \quad (5)$$

$$T_c = \frac{a}{4Rb}, \quad (6)$$

con lo que

$$z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{2}{e^2} = 0,271. \quad (7)$$

b) De forma totalmente análoga se deduce que, en este nuevo caso,

$$p_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^{5/3}} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{5a}{3v_c^{8/3}} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{40a}{9v_c^{11/3}} \quad (10)$$

y la solución de este sistema es

$$p_c = \frac{a}{4(4b)^{5/3}} \quad (11)$$

$$v_c = 4b \quad (12)$$



y

$$T_c = \frac{15ab}{4R(4b)^{5/3}} \quad (13)$$

En consecuencia,

$$z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{4}{15} = 0,267. \quad (14)$$

c) La comparación de los factores de compresibilidad críticos de las dos ecuaciones de Dieterici pone de manifiesto que, en realidad, son prácticamente idénticos. Sin embargo, difieren notablemente del valor correspondiente a la ecuación de Van der Waals, que es de  $z_c = 3/8 = 0,375$  (véase el problema 44).

En la tabla se facilitan los valores experimentales de  $z_c$  para algunos gases, fundamentalmente pesados y de estructura compleja. Se observa en ella que el comportamiento de este tipo de gases está mucho más cercano al predicho por la ecuación de Dieterici (en sus dos versiones) que al de Van der Waals.

Gas	$z_c$
$\text{CCl}_4$	0,272
$\text{C}_6\text{H}_6$	0,270
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,265
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0,263

ma 47

Desarróllese en forma virial volumétrica la ecuación de estado de Redlich-Kwong modificada

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v^2}$$



y determínese la temperatura de Boyle de un gas real que obedezca esta ecuación.

Solución

Los desarrollos en forma virial volumétrica son del tipo

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (1)$$

donde  $A, B, C, \dots$  son funciones de la temperatura y de la naturaleza de los gases y se denominan coeficientes del virial. Multiplicando los dos miembros de la ecuación de Redlich-Kwong modificada por el factor  $v$  (para obtener el producto  $pv$ ) resulta

$$pv = \frac{RT}{1-b/v} - \frac{a}{\sqrt{T}v} \quad (2)$$

Ahora bien, cuando  $b \ll v$  el siguiente desarrollo en serie es válido

$$\frac{1}{1-b/v} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \quad (3)$$

y entonces la expresión (2) puede escribirse en la forma

$$pv = RT \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right) - \frac{a}{\sqrt{T}v} \quad (4)$$

o bien

$$pv = RT + \frac{bRT}{v} - \frac{a}{\sqrt{T}v} + \frac{b^2RT}{v^2} + \dots \quad (5)$$

Comparando las ecs. (1) y (5), se deduce que los coeficientes de la ecuación del virial volumétrica son

$$A = RT, \quad B = bRT - \frac{a}{\sqrt{T}}, \quad C = b^2RT, \dots \quad (6)$$



La temperatura de Boyle se determina haciendo uso de la condición  $B = 0$ , lo que en este caso implica

$$B = bRT_B - \frac{a}{\sqrt{T_B}} = 0 \quad (7)$$

y

$$T_B = \left(\frac{a}{bR}\right)^{2/3} \quad (8)$$

### Problema 48

a) Dedúzcase la expresión de la fugacidad de un gas real que cumple la ecuación de estado

$$p(v - b) = RT.$$

b) Demuéstrese que, en el límite de bajas presiones,

$$\frac{f}{p} \approx \frac{p}{p^\circ},$$

siendo  $p^\circ \equiv RT/v$  la presión del gas si su comportamiento fuera ideal.

### Solución

a) Para evaluar la fugacidad de un gas a la temperatura  $T$  se utiliza la ecuación\*

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left( \frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (1)$$

\* En este problema y los dos siguientes nos saltaremos la recomendación que hicimos en el problema 5 de utilizar símbolos distintos para la variable de integración y el límite superior de integración porque aquí implica complicar mucho la notación (pues hemos de escribir el volumen como función de  $T$  y la variable de integración) y no hay posibilidad de confusión.

y, como para un gas que obedece la ecuación de estado del enunciado se cumple

$$\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} = \frac{b}{RT}, \quad (2)$$

resulta

$$\ln f = \ln p + \frac{bp}{RT} \quad (3)$$

o bien

$$f = p e^{bp/RT}. \quad (4)$$

Alternativamente, la fugacidad también se puede expresar en términos del volumen sin más que utilizar de nuevo la ecuación de estado. El resultado es

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} \quad (5)$$

o también

$$f = \frac{RT}{v-b} e^{b/(v-b)}. \quad (6)$$

b) En el límite de bajas presiones, de la ec. (4) se deduce

$$f \approx p \left( 1 + \frac{bp}{RT} \right) = p^2 \left( \frac{1}{p} + \frac{b}{RT} \right) = \frac{p^2 v}{RT}, \quad (7)$$

donde en el último paso hemos empleado la ec. (2).

Teniendo en cuenta que  $p^\circ \equiv RT/v$ , de la ec. (7) se obtiene inmediatamente

$$\frac{f}{p} \approx \frac{p}{p^\circ}. \quad (8)$$

como queríamos demostrar.



**Problema 49**

a) Obténgase la expresión de  $(\partial p / \partial v)_T$  para un gas que obedezca la ecuación de estado de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

b) Empléese la expresión deducida para evaluar la fugacidad de dicho gas a la temperatura  $T$ .

**Solución**

a) Derivando implícitamente la ecuación de Van der Waals respecto a  $v$  a  $T$  constante resulta

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \frac{2a}{v^3}\right](v - b) + p + \frac{a}{v^2} = 0, \quad (1)$$

de donde se deduce

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p + a/v^2}{v - b} + \frac{2a}{v^3} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}. \quad (2)$$

b) Teniendo en cuenta que, a temperatura constante,

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp \quad (3)$$

y también

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \quad (4)$$

podemos escribir

$$\ln \frac{f}{p} = \int_{\infty}^v \frac{v}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv - \int_0^p \frac{1}{p} dp. \quad (5)$$

En consecuencia, para un gas de Van der Waals,

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= - \int_{\infty}^v \frac{v}{(v - b)^2} dv + \frac{2a}{RT} \int_{\infty}^v \frac{1}{v^2} dv - \int_0^p \frac{1}{p} dp = \\ &= \left[ - \ln(v - b) + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{RTv} - \ln p \right]_{p=0, v=\infty}^{p, v}. \quad (6) \end{aligned}$$

Finalmente, como en el límite de bajas presiones (y altos volúmenes molares) se cumple que  $p(v - b) \approx pv = RT$ , se obtiene

$$\ln \frac{f}{p} = - \ln(v - b) + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{RTv} - \ln p + \ln(RT) \quad (7)$$

o bien

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v - b} + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{RTv}. \quad (8)$$

a) Obténgase la expresión de la fugacidad de un gas cuya ecuación de estado venga dada en forma de desarrollo del virial

$$pv = RT \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right),$$

siendo  $B, C, D, \dots$  funciones de la temperatura y de la naturaleza del gas.

b) Utilícese la expresión deducida en el apartado anterior para obtener la fugacidad de un gas de Van der Waals.

**Problema 50**

**Solución**

a) La ecuación de la fugacidad puede escribirse en la forma

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left( \frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp = \frac{1}{RT} \int_0^p v dp - \int_0^p \frac{1}{p} dp, \quad (1)$$

con lo cual, integrando por partes el primer término de la derecha, resulta

$$\ln \frac{f}{p} = \left[ \frac{pv}{RT} \right]_{p \rightarrow 0, v \rightarrow \infty}^{p, v} - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v p dv - \int_0^p \frac{1}{p} dp \quad (2)$$

o bien

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{pv}{RT} - 1 - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v p dv - \int_0^p \frac{1}{p} dp, \quad (3)$$

donde se ha tenido en cuenta que el factor de compresibilidad  $z \equiv pv/RT$  tiende a 1 en el límite de bajas presiones y altos volúmenes molares.

Si en la primera integral de la ec. (3) sustituimos  $p$  por la expresión que se obtiene del desarrollo del virial volumétrico, resulta

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= \frac{pv}{RT} - 1 - \int_{\infty}^v \left( \frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^4} + \dots \right) dv - \int_0^p \frac{1}{p} dp = \\ &= \frac{pv}{RT} - 1 + \left[ -\ln v + \frac{B}{v} + \frac{C}{2v^2} + \frac{D}{3v^3} + \dots - \ln p \right]_{p \rightarrow 0, v \rightarrow \infty}^{p, v} = \\ &= \frac{pv}{RT} - 1 - \ln v + \frac{B}{v} + \frac{C}{2v^2} + \frac{D}{3v^3} + \dots - \ln p + \ln(RT). \quad (4) \end{aligned}$$

Usando de nuevo el desarrollo del virial en la forma

$$\frac{pv}{RT} - 1 = \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (5)$$

se obtiene, finalmente,

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V} + 2 \frac{B}{v} + \frac{3C}{2v^2} + \frac{4D}{3v^3} + \dots \quad (6)$$

b) El desarrollo del virial de la ecuación de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (7)$$

se deduce multiplicando ambos miembros de esta ecuación por el factor  $v$ , con lo que

$$pv = \frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v} = RT \left( \frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{RTv} \right). \quad (8)$$

En efecto, cuando  $b \ll v$ , es válido el desarrollo

$$\frac{1}{1-b/v} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots \quad (9)$$

y la expresión (8) puede escribirse en la forma

$$pv = RT \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots - \frac{a}{RTv} \right). \quad (10)$$

Identificando los coeficientes del virial y sustituyéndolos en (6), la fugacidad del gas de Van der Waals queda

$$\begin{aligned} \ln f &= \ln \frac{RT}{v} + 2 \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{v} + \frac{3b^2}{2v^2} + \frac{4b^3}{3v^3} + \dots = \\ &= \ln \frac{RT}{v} - \frac{2a}{RTv} + \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots \right) + \\ &+ \left( \frac{b}{v} + \frac{b^2}{2v^2} + \frac{b^3}{3v^3} + \dots \right) - 1. \quad (11) \end{aligned}$$



Como los términos entre paréntesis corresponden a desarrollos en serie de funciones conocidas, resulta finalmente

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v} - \frac{2a}{RTv} + \frac{v}{v-b} - \ln \frac{v-b}{v} - 1, \quad (12)$$

o también

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{RTv} + \frac{b}{v-b}, \quad (13)$$

que coincide con la expresión obtenida en el problema anterior.

**Problema 51**

Una olla a presión de uso doméstico, que contiene agua, dispone de una pesa que regula la presión hasta 1,80 atm. ¿Cuál será la máxima temperatura alcanzada por el agua? Si la pesa permite fluctuaciones de presión de  $\pm 0,01$  atm, ¿cuál será la fluctuación de la temperatura antes calculada? Supóngase que el volumen específico de la fase líquida es despreciable frente al de la fase vapor y que esta última se comporta como un gas ideal. El calor de vaporización del agua es 540 cal/g y su masa molecular es 18 g/mol.

**Solución**

La variación de la presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio líquido-vapor se determina mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T\Delta v}, \quad (1)$$

donde  $l_v$  representa el calor de la transición y  $\Delta v$  la diferencia entre los volúmenes específicos en fase vapor y en fase líquida. Dependiendo de si consideramos la temperatura o la presión como variable independiente, decimos

que la ec. (1) da la variación de la presión de vapor con la temperatura  $p_v(T)$  o la variación de la temperatura de ebullición con la presión  $T_e(p)$ . En la olla a presión, dado que se regula la presión, consideraremos que estamos en el segundo caso y escribiremos  $T$  en la ec. (1) como  $T_e$ .

Si suponemos que en el proceso de vaporización el volumen específico de la fase líquida es despreciable frente al de la fase vapor, y que esta última se comporta como un gas ideal, entonces

$$\Delta v = v_v - v_l \approx v_v = \frac{RT_e}{Mp}, \quad (2)$$

donde  $M$  es la masa molecular del agua.

Combinando (1) y (2) resulta

$$\frac{dp}{dT_e} = \frac{l_v Mp}{RT_e^2} \quad (3)$$

o bien

$$\frac{d \ln p}{dT_e} = \frac{l_v M}{RT_e^2} \quad (4)$$

Determinando la constante de integración de (4) a partir del punto de ebullición normal ( $T_e^o = 373,15 \text{ K}$  y  $p^o = 1 \text{ atm}$ ) se obtiene

$$\ln \frac{p}{p^o} = \frac{l_v M}{R} \left( \frac{1}{T_e^o} - \frac{1}{T_e} \right) \quad (5)$$

o, sustituyendo valores numéricos,

$$\ln p(\text{atm}) = 13,09 - \frac{4.884,42}{T_e} \quad (6)$$

donde  $T_e$  viene dada en Kelvin\*.

\* Obsérvese que  $\ln p(\text{atm})$  no significa que las unidades de  $\ln p$  sean atm, sino que es el logaritmo de la presión expresada en atm y, como tal, el logaritmo no tiene dimensiones. Otras expresiones alternativas, menos comunes pero más correctas, serían  $\ln (p/\text{atm})$  o  $\ln [p(\text{atm})]$ .

Finalmente, la temperatura máxima alcanzada por el agua se deduce de la expresión (6) para  $p = 1,80 \text{ atm}$  y ale

$$T_e = 390,68 \text{ K} \quad (\text{equivalente a } 117,53^\circ\text{C}). \quad (7)$$

La fluctuación de la temperatura puede obtenerse a partir de la ec. (3) escrita en la forma

$$\Delta T_e = \frac{RT_e^2}{l_v Mp} \Delta p, \quad (8)$$

donde  $\Delta p = \pm 0,01 \text{ atm}$ . El resultado final es

$$\Delta T_e = \pm 0,17 \text{ K}. \quad (9)$$

En definitiva, si la presión de la olla es de  $(1,80 \pm 0,01) \text{ atm}$ , la temperatura máxima alcanzada por el agua contenida en la misma será de  $(117,53 \pm 0,17)^\circ\text{C}$ .

## Problema 52

En un intervalo amplio de temperaturas, la presión de vapor saturante del agua puede calcularse mediante la fórmula

$$\ln p_v(\text{atm}) = 39,29 - \frac{6.374}{T} - 3,75 \ln T,$$

donde  $T$  viene dada en Kelvin. Suponiendo despreciable el volumen específico de la fase líquida frente al de la fase vapor y considerando para éste comportamiento ideal, hállese el calor de vaporización  $l_v$  del agua en función de la temperatura absoluta  $T$  y determínese su valor a  $100^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la temperatura de ebullición del agua a la presión de  $740 \text{ mm Hg}$ ?

**Solución**

Teniendo en cuenta las hipótesis simplificadoras del enunciado, la ecuación de Clausius-Clapeyron se reduce

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{l_v}{T(v_v - v_l)} \approx \frac{l_v}{Tv_v} \approx \frac{p_v l_v}{RT^2},$$

donde hemos escrito la presión con un subíndice  $v$  para destacar que estamos interpretando la curva de equilibrio  $p - T$  como variación de la presión de vapor con temperatura (véase el problema anterior). Despejando aquí el calor de vaporización y empleando la fórmula del enunciado para evaluar la pendiente  $dp_v/dT$  de la curva de equilibrio se obtiene

$$\begin{aligned} l_v &= \frac{RT^2}{p_v} \frac{dp}{dT} = RT^2 \frac{d(\ln p_v)}{dT} = \\ &= RT^2 \left( \frac{6.374}{T^2} - \frac{3.75}{T} \right) = A - BT, \end{aligned} \quad (2)$$

donde  $A = 52,993 \text{ kJ/mol}$  y  $B = 31,18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Para  $T = 373,15 \text{ K}$  esta expresión da

$$l_v = 41,358 \text{ kJ/mol} = 549 \text{ cal/g} \quad (3)$$

a comparar con el valor exacto  $l_v = 540 \text{ cal/g}$ .

La temperatura de ebullición  $T_e$  a una presión  $p$  es la temperatura a la cual la presión de vapor de la sustancia es  $p$ . Es decir, las relaciones  $T_e(p)$  y  $p_v(T)$  son una inversa de la otra y el emplear una u otra nomenclatura corresponde simplemente a distintas interpretaciones de la misma curva de equilibrio  $p-T$ . Así, la temperatura de ebullición del agua a la presión de  $740 \text{ mm Hg}$  podría obtenerse exactamente resolviendo la ecuación trascendente

$$\ln \frac{740}{760} = 39,29 - \frac{6.374}{T_e} - 3,75 \ln T_e, \quad (4)$$

donde  $T_e$  viene expresada en Kelvin. Ahora bien, como la presión dada difiere muy poco de la presión normal ( $p^\circ = 760 \text{ mm Hg}$ ), cabe esperar que el valor de la temperatura que se busca difiera muy poco de la temperatura de ebullición normal  $T_e^\circ = 373,15 \text{ K}$ , y podemos desarrollar el miembro de la derecha de la expresión (4) alrededor de  $T_e^\circ$ . Se obtiene así

$$\ln \frac{740}{760} = \left( \frac{6.374}{T_e^{\circ 2}} - \frac{3.75}{T_e^\circ} \right) (T_e - T_e^\circ), \quad (5)$$

de donde se deduce

$$T_e = 372,40 \text{ K}, \quad (6)$$

que se aproxima razonablemente bien a la solución exacta  $T_e = 372,38 \text{ K}$  de la ecuación trascendente (4); la diferencia no es significativa, pues la fórmula para la presión de vapor facilitada en el enunciado, y por tanto todas las que de ella se han derivado, tiene un error asociado en la determinación de temperaturas de varias centésimas de Kelvin.

El incremento de entropía producido por la vaporización de cierta sustancia cuyo punto de ebullición normal es de  $7^\circ\text{C}$  viene dado, en función de la temperatura, por la expresión

$$\Delta s = a(T_0 - T),$$

donde  $a = 0,0676 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  y  $T_0 = 560 \text{ K}$ . Haciendo uso de las aproximaciones habituales, determínese la ecuación de la curva de equilibrio líquido-vapor, así como las coordenadas del punto crítico de dicha sustancia.

**Problema 53**



### Solución

En virtud de la ecuación de Clausius-Clapeyron, podemos escribir

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (1)$$

Como  $\Delta s = a(T_0 - T)$ , y considerando que la fase vapor se comporta idealmente

$$\Delta v = v_v - v_l \approx v_v = \frac{RT}{p} \quad (2)$$

resulta

$$\frac{dp}{dT} = \frac{a(T_0 - T)}{RT/p} \quad (3)$$

o bien

$$d \ln p = \frac{a}{R} \frac{T_0 - T}{T} dT \quad (4)$$

Integrando (4) se obtiene la ecuación de la curva de equilibrio líquido-vapor

$$\ln \frac{p}{p^o} = \frac{a}{R} \left[ T_0 \ln \frac{T}{T_e^o} - (T - T_e^o) \right] \quad (5)$$

donde hemos empleado el punto de ebullición normal de la sustancia ( $p^o$ ,  $T_e^o$ ) para determinar la constante de integración de la ec. (4).

En cuanto a las coordenadas del punto crítico, se obtienen exigiendo que  $\Delta s = 0$  y, por la expresión del enunciado, esto se cumple cuando

$$T_c = T_0 = 560 \text{ K} \quad (6)$$

y llevando el valor de  $T_c$  a la ec. (5) resulta

$$p_c = 22,7 \text{ atm.} \quad (7)$$



### Problema 54

Dos fases de un cuerpo puro coexisten en equilibrio a lo largo de la línea

$$\ln \frac{p - p_0}{p_0} = A - \frac{B}{T - T_0}$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $p_0$  y  $T_0$  son constantes. Los volúmenes específicos de las fases en equilibrio están relacionados entre sí mediante la ecuación

$$v_2 = v_1 + C(T - T_0)^2,$$

siendo  $C$  otra constante. Determinése el calor de cambio de fase, las variaciones de entropía y del potencial de Gibbs de la transición 1  $\rightarrow$  2 en función de la temperatura y las coordenadas del punto crítico de la sustancia considerada.

### Solución

La ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)} \quad (1)$$

nos permite escribir para el calor de la transición

$$l = T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

La derivada de  $p$  respecto de  $T$  se obtiene de la primera ecuación del enunciado como

$$\frac{dp}{dT} = B \frac{p_0}{(T - T_0)^2} \exp \left( A - \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (3)$$



Teniendo en cuenta, además, la segunda ecuación del enunciado resulta

$$l = BCp_0T \exp\left(A - \frac{B}{T - T_0}\right). \quad (4)$$

El cálculo de la variación de entropía es inmediato, pues

$$\Delta s = \frac{l}{T} = BCp_0 \exp\left(A - \frac{B}{T - T_0}\right). \quad (5)$$

Evidentemente,  $\Delta g = 0$ , ya que en el equilibrio los potenciales específicos de Gibbs en las dos fases deben ser iguales.

Finalmente, la temperatura crítica se deduce de la condición  $\Delta s = 0$ , la cual se da para  $T_c = T_0$ . Por lo tanto, la presión crítica es  $p_c = p_0$ .

**Problema 55**

La tabla muestra la variación de la presión de vapor y el calor latente de vaporización del agua con la temperatura.

$t(^{\circ}\text{C})$	0	10	20	30	40	
$p_v(\text{mm Hg})$	4,579	9,209	17,535	31,824	55,324	
$l_v(\text{J/g})$	2.500,6	2.477,1	2.453,6	2.430,0	2.406,1	
$t(^{\circ}\text{C})$	50	60	70	80	90	100
$p_v(\text{mm Hg})$	92,51	149,38	233,7	355,1	525,8	760,0
$l_v(\text{J/g})$	2.382,1	2.357,8	2.333,2	2.308,2	2.282,7	2.256,7



a) Ajustense estos datos, por el método de mínimos cuadrados, a las expresiones empíricas de Rankine

$$\ln p_v(\text{mm Hg}) = A - \frac{B}{T}$$

y de Regnault

$$l_v = C - DT,$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son las constantes a determinar y  $T$  es la temperatura absoluta.

b) Cuando se introduce 1 g de agua en un recipiente de 1 L de volumen inicialmente vacío, ¿cuáles son las proporciones de líquido y vapor presentes a  $50^{\circ}\text{C}$ ?

**Solución**

a) Dado que la expresión de Rankine involucra el logaritmo de la presión y la inversa de la temperatura Kelvin, lo primero que debemos hacer es convertir la tabla a estas magnitudes. Se obtiene así

$10^3/T(\text{K}^{-1})^*$	3,661	3,532	3,411	3,299	3,193	
$\ln p_v(\text{mm Hg})$	1,521	2,220	2,864	3,460	4,013	
$10^3/T(\text{K}^{-1})$	3,095	3,002	2,914	2,832	2,754	2,680
$\ln p_v(\text{mm Hg})$	4,527	5,006	5,454	5,872	6,265	6,633

El ajuste de estos datos a una recta de regresión por el método de mínimos cuadrados conduce a los valores

$$A = 20,63 \pm 0,07 \quad \text{y} \quad B = (5.210 \pm 22) \text{ K}. \quad (1)$$

\* Esta expresión significa que los valores de  $1/T$  han sido multiplicados por  $10^3$ , con lo que, por ejemplo, el primer valor es  $1/273,15 = 3,661 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . Una expresión alternativa es  $1/T(10^{-3} \text{K}^{-1})$ .

Alternativamente, si se dispone de un programa de ajuste no lineal, los datos de la tabla del enunciado podrían ajustarse directamente a la expresión de Rankine. En este caso se obtendrían los valores

$$A = 20,18 \quad \text{y} \quad B = 5.054 \text{ K}; \quad (2)$$

el cálculo de errores es ahora más complicado y por ello se ha obviado aquí.

En cuanto a la expresión de Regnault, podemos convertir las temperaturas Celsius a temperaturas Kelvin y realizar el ajuste de regresión, o bien ajustar  $l_v$  frente a  $t$  y después introducir la relación entre  $t$  y  $T$  en la ecuación del ajuste. Cualquiera de estos procedimientos da como resultado

$$C = (3.167 \pm 4) \text{ J/g} \quad \text{y} \quad D = (2.432 \pm 0,013) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (3)$$

b) Sean  $m_l$  y  $m_v$  las masas de agua líquida y en forma de vapor. Teniendo en cuenta los datos del enunciado, se tendrá que

$$m_l + m_v = 1 \text{ g} \quad (4)$$

y

$$m_l v_l + m_v v_v = 1 \text{ L}, \quad (5)$$

donde  $v_l \approx 1 \text{ L/kg}$  es el volumen específico del agua líquida. El volumen específico del vapor de agua puede estimarse a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{l_v}{T(v_v - v_l)} \approx \frac{l_v}{T v_v}, \quad (6)$$

donde hemos despreciado el volumen específico de la fase líquida frente al de la fase vapor. Así,

$$v_v = \frac{l_v}{T(dp_v/dT)} \quad (7)$$

, empleando la expresión de Rankine (con el valor de  $B$  dado en (1)) con  $T = 323,15 \text{ K}$  y los valores de la tabla del enunciado a  $t = 50^\circ \text{C}$ ,

$$v_v \approx \frac{l_v}{T(p_v B/T^2)} = \frac{l_v}{(B/T)p_v} = 11,98 \text{ L/g}. \quad (8)$$

El sistema de ecs. (4) y (5) tiene, pues, como solución

$$m_l = 0,9166 \text{ g} \quad \text{y} \quad m_v = 0,0834 \text{ g} \quad (9)$$

y las proporciones pedidas son

$$\frac{m_l}{m_l + m_v} = 91,66\% \quad \text{y} \quad \frac{m_v}{m_l + m_v} = 8,34\%. \quad (10)$$

Determinese la temperatura de ebullición del agua a 1.500 m de altura sobre el nivel del mar suponiendo que el aire de la atmósfera terrestre se comporta como un gas ideal de masa molecular  $M = 28,96 \text{ g/mol}$  y que la temperatura de la atmósfera entre 0 y 1.500 m es constante e igual a  $10^\circ \text{C}$ . Tómese  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  para la aceleración de la gravedad,  $l_v = 2.257,104 \text{ J/g}$  para el calor de vaporización del agua,  $\rho_l = 958,31 \text{ kg/m}^3$  para la densidad del agua líquida y  $\rho_v = 0,5977 \text{ kg/m}^3$  para la densidad del vapor de agua, estando estas tres últimas magnitudes referidas a  $100^\circ \text{C}$ .

En presencia del campo gravitatorio terrestre, la variación de la presión con la altura está dada por la expresión

$$dp = -\rho(z) g dz, \quad (1)$$

### Problema 56

### Solución



donde  $\rho(z)$  representa la densidad del aire en el punto de altura  $z$ . Además, la hipótesis de que el comportamiento de la atmósfera está bien representado por el modelo de gas ideal permite escribir

$$p(z) = \frac{RT_0}{M} \rho(z), \quad (2)$$

siendo  $T_0$  la temperatura de la atmósfera. De esta forma, la ec. (1) se transforma en

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT_0} dz, \quad (3)$$

que, por integración, da

$$p(z) = p(0) e^{-z/z_0}, \quad (4)$$

donde

$$z_0 \equiv \frac{RT_0}{Mg} = 8,28 \text{ km} \quad (5)$$

y  $p(0) = 101,3 \text{ kPa}$  es la presión atmosférica a nivel del mar.

Por otra parte, la ecuación de Clausius-Clapeyron puede expresarse en la forma

$$\frac{dp}{dT_e} = \frac{l_v}{T_e(v_v - v_l)} = \frac{l_v}{T_e[(1/\rho_v) - (1/\rho_l)]} = \frac{A}{T_e}, \quad (6)$$

donde

$$A \equiv \frac{l_v}{(1/\rho_v) - (1/\rho_l)} = 1,35 \times 10^6 \text{ J/m}^3. \quad (7)$$

Como consecuencia de las ecs. (4) y (6), la variación

de la temperatura de ebullición del agua con la altura puede expresarse en la forma

$$d \ln T_e = \frac{1}{A} dp = -\frac{p(0)}{Az_0} e^{-z/z_0} dz \quad (8)$$

o bien

$$\ln \frac{T_e(z)}{T_e(0)} = \frac{p(0)}{A} (e^{-z/z_0} - 1), \quad (9)$$

donde  $T_e(0) = 373,15 \text{ K}$  es la temperatura de ebullición a nivel del mar. Para  $z = 1.500 \text{ m}$ , la ec. (9) facilita el siguiente resultado

$$T_e(1.500 \text{ m}) = 368,54 \text{ K (equivalente a } 95,39^\circ\text{C)}. \quad (10)$$

La curva de saturación líquido-vapor del 2-butino es

$$\log_{10} p(\text{MPa}) = 3,2036 - \frac{1.104,72}{T - 36,96},$$

donde  $T$  viene dada en Kelvin. Determinese la diferencia de entropía entre los estados 1 (288,15 K, 1,00 MPa) y 2 (288,15 K, 10 kPa) de un mol de 2-butino. En la fase líquida, a presiones menores de 1 MPa y a la temperatura dada, el coeficiente de dilatación isobárica es  $\alpha_p = 1,43 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , y la densidad es  $\rho = 12,90 \text{ mol/L}$ . La fase vapor tiene un comportamiento prácticamente ideal. El calor de vaporización a 288,15 K es  $l_v = 27,091 \text{ kJ/mol}$ .

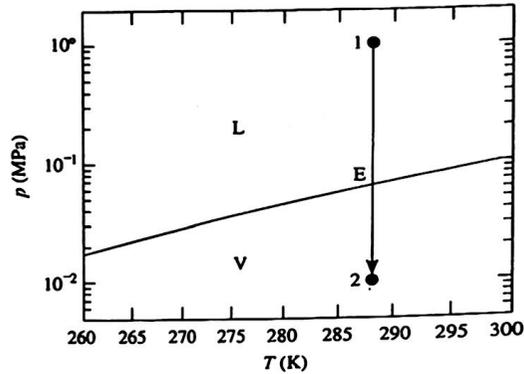
La figura muestra la curva de saturación en el rango de temperaturas entre 260 K y 300 K. En el estado ini-



### Problema 57

### Solución

cial 1, el 2-butino se halla en fase líquida. Mediante un proceso isoterma que corta la curva de saturación en el punto E, el 2-butino alcanza el estado final 2, en el que se encuentra en fase vapor.



Teniendo en cuenta que el cambio elemental de entropía molar de un sistema químico puede expresarse en la forma

**Solución**

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (1)$$

y que, en nuestro caso, la temperatura permanece constante, podemos escribir

$$ds = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (2)$$

La expresión anterior, aplicada a la fase líquida, se transforma en

$$ds_l = -\alpha_p v dp \quad (3)$$

ya que

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Integrando (3) entre los estados 1 y E, resulta

$$\begin{aligned} s_{l,E} - s_{l,1} &= -\alpha_p v (p_E - p_1) = -\frac{\alpha_p}{\rho} (p_E - p_1) = \\ &= 0,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

donde  $p_E = 0,064 \text{ MPa}$  se ha determinado a partir de la ecuación de la curva de saturación líquido-vapor para  $T_E = 288,15 \text{ K}$ .

En la transición líquido-vapor se verifica

$$s_{v,E} - s_{l,E} = \frac{l_v}{T_E} = 94,02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (6)$$

Por último, en la fase vapor la ec. (2) permite deducir

$$ds_v = -\frac{R}{p} dp = -R d \ln p, \quad (7)$$

ya que

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad (8)$$

al suponer comportamiento ideal para esta fase. Si integramos la ec. (7) entre los estados E y 2 resulta

$$s_{v,2} - s_{v,E} = -R \ln \frac{p_2}{p_E} = 15,43 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (9)$$

Sumando miembro a miembro las expresiones (5), (6) y (9) se obtiene

$$s_{v,2} - s_{l,1} = 109,55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (10)$$

que es la diferencia de entropía solicitada.

**Problema 58**

Supóngase que uno de los fragmentos del cometa Shoemaker-Levy, constituido por una esfera de hielo de 300 m de radio, se encontrara a 143 K y  $7,0 \times 10^{-9}$  mm Hg, uno de los estados de la curva de saturación sólido-vapor del agua. Determínese:

- el calor latente de sublimación del hielo en el citado estado,
- el calor necesario para vaporizar el fragmento del cometa a 143 K, y
- el radio del fragmento en fase vapor suponiendo que se mantuviera la forma esférica.

Supóngase que la fase vapor se comporta idealmente y empléense los valores  $\rho_s = 0,917$  g/cm<sup>3</sup> para la densidad del hielo,  $l_s = 678,32$  cal/g para el calor de sublimación del hielo a 273,15 K,  $c_{p,s} = (1,717 \pm 0,1784 T) \times 10^{-2}$  cal · g<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> para el calor específico del hielo a la temperatura  $T$  (en Kelvin) y  $c_{p,v} = (39,80 + 0,0142 T) \times 10^{-2}$  cal · g<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> para el calor específico del vapor de agua.

**Solución**

- La variación del calor latente de cambio de fase con la temperatura viene dada por la ecuación de Clausius

$$\frac{dl}{dT} = \Delta c_p + \left[ \Delta v - T \left( \frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} \quad (1)$$

En un cambio de fase sólido-vapor (sublimación), el volumen específico de la fase sólida es despreciable frente al de la fase vapor y la ec. (1) se simplifica a

$$\frac{dl_s}{dT} = \Delta c_p + \left[ v_v - T \left( \frac{\partial v_v}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

Si, además, suponemos comportamiento ideal para la fase vapor ( $p v_v M = RT$ ), entonces la ec. (2) se transforma en

$$\frac{dl_s}{dT} = \Delta c_p = c_{p,v} - c_{p,s} \quad (3)$$

que se puede integrar para dar

$$l_s(T_2) = l_s(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (c_{p,v} - c_{p,s}) dT \quad (4)$$

Por lo tanto, en nuestro caso concreto,

$$l_s(143 \text{ K}) = 678,32 + \int_{273,15}^{143} (38,083 - 0,1642 T) \times 10^{-2} dT = 673,22 \text{ cal/g.} \quad (5)$$

- Como la masa del fragmento del cometa vale

$$m = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_s = 1,04 \times 10^{14} \text{ g} \quad (6)$$

el calor necesario para vaporizarlo es

$$Q = m l_s(143 \text{ K}) = 7,0 \times 10^{16} \text{ cal.} \quad (7)$$

- Dado que el vapor de agua se comporta idealmente, el volumen del fragmento en fase vapor está dado por la expresión

$$V = \frac{mRT}{Mp} = 7,34 \times 10^{21} \text{ m}^3 \quad (8)$$

y, suponiendo que se mantuviera la forma esférica, el nuevo radio sería

$$r_v = 1,21 \times 10^7 \text{ m.} \quad (9)$$



### Problema 59

Un recipiente adiabático contiene una cierta cantidad de agua líquida a 50 °C. Una bomba extrae el vapor que se forma, de modo que cuando la temperatura es de 5 °C en el recipiente hay 125,0 g de agua líquida. La bomba continúa extrayendo vapor hasta que el agua solidifica, momento en que se para. Calcúlese:

- la cantidad inicial de agua líquida a 50 °C,
- la cantidad que queda al alcanzar la temperatura del punto triple del agua ( $t_3 = 0,01$  °C), y
- la cantidad de hielo a esa temperatura.

El calor de vaporización del agua a la temperatura  $t$  (en °C) es  $l_v = (598,2 - 0,584 t)$  cal/g, el calor de fusión del agua a 0,01 °C es  $l_f = 80$  cal/g y el calor específico de saturación del agua líquida es  $c_{sat} = 1,0$  cal · g<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup>.

### Solución

a) El agua líquida evoluciona a lo largo de la curva de saturación líquido-vapor. En un instante dado, si se vaporiza una cantidad de agua  $dm$ , el calor necesario para ello es

$$\delta Q_{\text{vaporiz}} = -l_v dm = -(a - bt)dm, \quad (1)$$

donde  $a = 598,2$  cal/g y  $b = 0,584$  cal · g<sup>-1</sup> · °C<sup>-1</sup>. Por otra parte, para disminuir en  $dt$  la temperatura de una masa  $m$  de agua líquida es necesario extraer de la misma una cantidad de calor

$$\delta Q_{\text{enfriam}} = mc_{sat} dt. \quad (2)$$

Como el recipiente es adiabático, deberá verificarse que

$$\delta Q_{\text{vaporiz}} + \delta Q_{\text{enfriam}} = 0 \quad (3)$$

o bien, teniendo en cuenta las ecs. (1) y (2),

$$\frac{dm}{m} = \frac{c_{sat}}{a - bt}, \quad (4)$$

que puede integrarse entre el estado inicial (de masa  $m_0$  y temperatura  $t_0 = 50$  °C) y un estado genérico (de masa  $m$  y temperatura  $t$ ) para dar

$$\ln \frac{m}{m_0} = \frac{c_{sat}}{b} \ln \frac{a - bt_0}{a - bt}. \quad (5)$$

Como para  $t = 5$  °C la cantidad de agua es  $m = 125,0$  g, se deduce de la ecuación anterior para la masa inicial de agua

$$m_0 = 135,0 \text{ g}. \quad (6)$$

b) La cantidad de agua que queda al alcanzar la temperatura del punto triple se obtiene tomando  $t_3 = 0,01$  °C en la ec. (5) y el resultado es

$$m_3 = 123,9 \text{ g}. \quad (7)$$

c) Cuando empieza la solidificación del agua, la bomba se para y la temperatura se mantiene constante en 0,01 °C. Si llamamos  $m_s$  a la cantidad de agua que solidifica y  $m_v$  a la que vaporiza, se verificará que

$$m_s l_f = m_v l_v \quad (8)$$

$$m_s + m_v = m_3, \quad (9)$$

de donde se deduce

$$m_h = \frac{l_v}{l_v + l_f} m_3 = 109,3 \text{ g}. \quad (10)$$



**Problema 60**

En un recipiente adiabático hay 300 g de agua en el estado metaestable (líquido, 1 atm,  $-5^{\circ}\text{C}$ ). Sin variar la presión, el sistema evoluciona dando origen a una fase sólida. Calcúlese:

- la cantidad de hielo que se forma,
- el trabajo desarrollado por el sistema,
- la variación de energía interna,
- la variación de entropía.

La densidad del hielo es  $\rho_s = 0,9168 \text{ g/cm}^3$ , la del agua líquida  $\rho_l = 0,9998 \text{ g/cm}^3$ , el calor latente de fusión del hielo a 1 atm y  $0^{\circ}\text{C}$  es  $l_f = 79,72 \text{ cal/g}$  y el calor específico del agua a 1 atm y temperatura  $T$  (en K) es  $c_{p,l} = (1,2091 - 7,3943 \times 10^{-4} T) \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Solución**

a) En el estado subenfriado inicial tenemos  $m_0 = 300 \text{ g}$  de agua a  $-5^{\circ}\text{C}$  (equivalentes a  $268,15 \text{ K}$ ). Cuando el sistema evoluciona, parte de este agua se transforma en hielo y en el estado final existen  $x$  gramos de hielo y  $m_0 - x$  gramos de agua a la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  y presión de 1 atm.

Como el recipiente es adiabático y la presión permanece constante, el primer principio exige que la evolución del sistema cumpla

$$dU = -\delta W = -p dV, \quad (1)$$

o bien

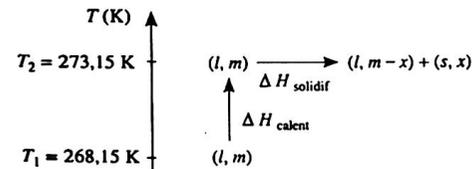
$$dU + p dV \equiv dH = 0. \quad (2)$$

Si pensamos en una evolución del estado inicial al estado final en que continuamente se esté solidificando agua y que el liberado en este cambio de fase se invierta en calentar el agua líquida y el hielo formado, la condición (2) se expresa en la forma

$$l_f dm + (m_0 - m) c_{p,l} dT + m c_{p,s} dT = 0, \quad (3)$$

donde  $m$  denota la masa de hielo presente en el sistema en un estado intermedio cualquiera. Si la dependencia de  $c_{p,s}$  con  $T$  fuese conocida, la ec. (3) podría integrarse (por el método del factor integrante) y podríamos llegar a una expresión con la que evaluar  $m$  en función de  $T$  y, en particular, su valor  $x$  a la temperatura final  $T = 273,15 \text{ K}$ . Este cálculo es muy tedioso pero afortunadamente no necesitamos realizarlo. Al ser la entalpía  $H$  función de estado y quedar el estado final determinado por una única variable  $x$  (pues la temperatura final es conocida), podemos pensar en otro proceso que nos lleve del estado inicial al estado final y sabemos que la variación de entalpía será independiente del proceso ideado. En particular, si denotamos por  $\Delta H_{\text{calent}}$  y  $\Delta H_{\text{solidif}}$  las variaciones de entalpía correspondientes a las etapas que se indican en la figura, se cumplirá entonces que

$$\Delta H_{\text{calent}} + \Delta H_{\text{solidif}} = 0. \quad (4)$$



Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{calent}} &= \int_{T_1}^{T_2} m c_{p,l} dT = \\ &= \int_{268,15}^{273,15} 300(1,2091 - 7,3943 \times 10^{-4} T) dT = \\ &= 1.513 \text{ cal} \end{aligned} \quad (5)$$

y

$$\Delta H_{\text{solidif}} = -x l_f = -x \times 79,72 \text{ cal/g} \quad (6)$$

resulta

$$x = 18,98 \text{ g.} \quad (7)$$



b) El trabajo desarrollado por el sistema se calcula mediante la ec. (2),

$$W = p\Delta V = px(v_s - v_i) = px\left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_i}\right) = 0,17 \text{ J.} \quad (8)$$

c) La variación de energía interna del sistema está dada por las ecs. (1) y (8), resultando

$$\Delta U = -0,17 \text{ J.} \quad (9)$$

d) La variación de entropía del sistema es

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} mc_{p,l} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_2}{T_2} = \\ &= \int_{268,15}^{273,15} 300(1,2091 - 7,3943 \times 10^{-4} T) \frac{dT}{T} - \\ &\quad - \frac{79,72 \times 18,98}{273,15} = 5,27 \times 10^{-2} \text{ cal/K} = 0,221 \text{ J/K.} \quad (10) \end{aligned}$$

## Problema 61

Una mezcla ideal de gases, que se halla inicialmente a 20°C y 100 kPa, se comprime reversible y adiabáticamente hasta una presión de 300 kPa. Sabiendo que la composición de la mezcla es de 75 %-mol de nitrógeno ( $\gamma_{N_2} = 1,40$ ), 18 %-mol de dióxido de carbono ( $\gamma_{CO_2} = 1,25$ ) y 7 %-mol de oxígeno ( $\gamma_{O_2} = 1,38$ ), calcúlese la temperatura final de la mezcla y el trabajo por mol necesario para realizar la compresión.

## Solución

Dado que la mezcla de gases se comporta idealmente, durante el proceso de compresión adiabática deberá verificarse que

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cte}, \quad (1)$$

donde

$$\gamma = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} \quad (2)$$

es el coeficiente adiabático de la mezcla y  $\bar{c}_p$  y  $\bar{c}_v$  son los



calores molares medios de la misma. Estos últimos están definidos por las expresiones

$$n\bar{c}_p = \frac{dH}{dT} = \sum_i n_i \frac{dh_i}{dT} = \sum_i n_i c_{p,i} \quad (3)$$

$$n\bar{c}_v = \frac{dU}{dT} = \sum_i n_i \frac{du_i}{dT} = \sum_i n_i c_{v,i} \quad (4)$$

así que

$$\bar{c}_p = \sum_i x_i c_{p,i} \quad (5)$$

$$\bar{c}_v = \sum_i x_i c_{v,i} \quad (6)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ .

Teniendo en cuenta ahora que, por la relación de Mayer,

$$c_{p,i} = R \frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1} \quad (7)$$

$$c_{v,i} = R \frac{1}{\gamma_i - 1} \quad (8)$$

resulta

$$\bar{c}_p = R \sum_i x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1} \quad (9)$$

$$\bar{c}_v = R \sum_i x_i \frac{1}{\gamma_i - 1} \quad (10)$$

con lo que la ec. (2) queda en la forma

$$\gamma = \frac{\sum_i \frac{x_i \gamma_i}{\gamma_i - 1}}{\sum_i \frac{x_i}{\gamma_i - 1}} = 1,38. \quad (11)$$



La ec. (1) permite ahora evaluar la temperatura final

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 396,7 \text{ K (equivalente a } 123,6^\circ\text{C)}, \quad (12)$$

y el trabajo adiabático de compresión por mol de mezcla resulta

$$w = -\Delta u = -\bar{c}_v(T_2 - T_1) = -\frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = -2,27 \text{ kJ/mol}, \quad (13)$$

ya que, por (9) y (10), la relación de Mayer también se cumple en la forma  $\bar{c}_p - \bar{c}_v = R$ .

**Problema 62**

Un recipiente cilíndrico de paredes rígidas y adiabáticas se halla dividido en dos partes por medio de un tabique adiabático y fijo. El recinto de la izquierda contiene 2 moles de Ar ( $c_v = 1,5 R$ ) a 1 atm y 300 K y el de la derecha 3 moles de O<sub>2</sub> ( $c_v = 2,5 R$ ) a 0,5 atm y 350 K. Se supone que tanto los gases por separado como mezclados se comportan idealmente.

a) Se sustituye el tabique que separa los dos gases por otro diatérmico y móvil y el sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio. Determinése la temperatura y presión finales, así como la variación de entropía.

b) Si, partiendo del estado inicial, se suprime el tabique, los gases se mezclan hasta conseguir un nuevo estado de equilibrio. Calcúlese la temperatura y presión finales y la variación de entropía.



### Solución

a) Teniendo en cuenta que las paredes del cilindro son rígidas y adiabáticas, los intercambios de trabajo y calor con el entorno son nulos. Consecuentemente, el primer principio nos permite escribir

$$\Delta U_1 + \Delta U_D = 0, \quad (1)$$

donde I denota el recinto de la izquierda (que contiene Ar) y D el de la derecha. Dado que el comportamiento de los gases se supone ideal, la ec. (1) puede expresarse en la forma

$$n_I c_{V,I} (T_{1,2} - T_{1,1}) + n_D c_{V,D} (T_{D,2} - T_{D,1}) = 0, \quad (2)$$

deduciéndose fácilmente la temperatura final de ambos gases como

$$T_{1,2} = T_{D,2} = 335,7 \text{ K}. \quad (3)$$

Los volúmenes iniciales de ambos gases se calculan mediante la ecuación de Clapeyron

$$V_{I,1} = \frac{n_I R T_{1,1}}{p_{I,1}} = 49,2 \text{ L} \quad \text{y} \quad V_{D,1} = \frac{n_D R T_{D,1}}{p_{D,1}} = 172,2 \text{ L}, \quad (4)$$

resultando para el volumen total

$$V_{I+D,1} = V_{I+D,2} = 221,4 \text{ L}. \quad (5)$$

Como los dos gases también alcanzan la misma presión final, los volúmenes finales vienen dados por

$$V_{I,2} = \frac{n_I}{n_I + n_D} V_{I+D,2} = 88,6 \text{ L} \quad (6a)$$

y

$$V_{D,2} = \frac{n_D}{n_I + n_D} V_{I+D,2} = 132,8 \text{ L}. \quad (6b)$$

Así, la presión final es

$$p_{1,2} = p_{D,2} = \frac{n_D R T_{D,2}}{V_{D,2}} = 0,62 \text{ atm}. \quad (7)$$

Por último, la variación de entropía de cada gas vale

$$\Delta S_{I,1 \rightarrow 2} = n_I c_{V,I} \ln \frac{T_{1,2}}{T_{1,1}} + n_I R \ln \frac{V_{I,2}}{V_{I,1}} = 12,57 \text{ J/K} \quad (8)$$

$$\Delta S_{D,1 \rightarrow 2} = n_D c_{V,D} \ln \frac{T_{D,2}}{T_{D,1}} + n_D R \ln \frac{V_{D,2}}{V_{D,1}} = -9,07 \text{ J/K} \quad (9)$$

y la total

$$\Delta S_{I+D,1 \rightarrow 2} = \Delta S_{I,1 \rightarrow 2} + \Delta S_{D,1 \rightarrow 2} = 3,49 \text{ J/K}. \quad (10)$$

b) Es inmediato darse cuenta que, mezclando los gases a partir del estado inicial 1, llegamos al mismo estado final 3 que si los mezclamos a partir del estado 2 alcanzado en el apartado anterior. En efecto, dadas las características de las paredes del cilindro, la energía total del sistema, el volumen del mismo y el número de moles de cada gas se conservan, lo que significa que el estado final del sistema está unívocamente determinado. Por lo tanto,

$$T_{1,3} = T_{D,3} = 335,7 \text{ K} \quad \text{y} \quad p_{1,3} = p_{D,3} = 0,62 \text{ atm}. \quad (11)$$

Sin embargo, como los procesos que ocurren en el interior del cilindro son irreversibles, la entropía no se conserva, así que la variación de entropía viene dada por la expresión

$$\begin{aligned} \Delta S_{I+D,1 \rightarrow 3} &= \Delta S_{I+D,1 \rightarrow 2} + \Delta S_{I+D,2 \rightarrow 3} = \\ &= \Delta S_{I+D,1 \rightarrow 2} + S_{I+D}^M \end{aligned} \quad (12)$$

siendo  $S_{I+D}^M$  la entropía de mezcla correspondiente al proceso  $2 \rightarrow 3$  y que vale

$$S_{I+D}^M = -R(n_I \ln x_I + n_D \ln x_D) = 27,96 \text{ J/K}, \quad (13)$$



donde  $x_1 = 2/5$  y  $x_D = 3/5$  son las fracciones molares del Ar y del  $O_2$ , respectivamente, en la mezcla final. Así, haciendo uso de las ecs. (10), (12) y (13), resulta

$$\Delta S_{1+D,1 \rightarrow 3} = 31,45 \text{ J/K}, \quad (14)$$

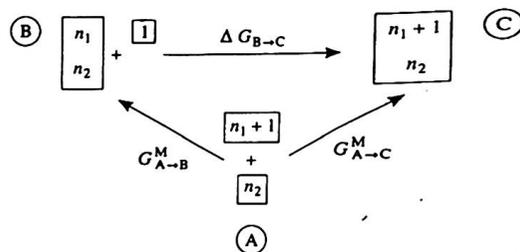
que es un orden de magnitud mayor que el de  $\Delta S_{1+D,1 \rightarrow 2}$  dado en la ec. (10).

### Problema 63

Cálculase la variación del potencial de Gibbs que ocurre en el proceso de mezcla de un mol de agua con una gran masa de disolución acuosa (fracción molar del agua 0,9) a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y presión de 1 atm. Considérese que las disoluciones se comportan idealmente.

### Solución

El enunciado plantea el cálculo de la variación del potencial de Gibbs en un proceso de dilución de una gran masa de disolución acuosa. En la figura se facilita un esquema que permite alcanzar la solución mediante el cálculo de potenciales de Gibbs de mezcla.



La magnitud a determinar es

$$\Delta G_{B \rightarrow C} = G_C - G_B \quad (1)$$

y corresponde al proceso de dilución  $B \rightarrow C$  en el que un mol de agua se mezcla con una disolución que contiene  $n_1$  moles de agua y  $n_2$  moles de soluto. Pero los estados B y C pueden conseguirse a partir del A mediante sendos procesos de mezcla. Así, en el proceso  $A \rightarrow B$  se mezclan  $n_1$  moles de agua con  $n_2$  moles de soluto, permaneciendo al margen del proceso 1 mol de agua. Evidentemente,

$$G_{A \rightarrow B}^M = G_B - G_A \quad (2)$$

En el proceso  $A \rightarrow C$  se mezclan  $n_1 + 1$  moles de agua con  $n_2$  moles de soluto, verificándose

$$G_{A \rightarrow C}^M = G_C - G_A \quad (3)$$

Combinando adecuadamente las ecs. (1)-(3) resulta

$$\Delta G_{B \rightarrow C} = G_{A \rightarrow C}^M - G_{A \rightarrow B}^M \quad (4)$$

y teniendo en cuenta que

$$G_{A \rightarrow B}^M = RT[n_1 \ln x_1(B) + n_2 \ln x_2(B)] \quad (5)$$

$$G_{A \rightarrow C}^M = RT[(n_1 + 1) \ln x_1(C) + n_2 \ln x_2(C)], \quad (6)$$

donde

$$x_1(C) = \frac{n_1 + 1}{n_1 + 1 + n_2} \approx \frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1(B) \quad (7)$$

y

$$x_2(C) = \frac{n_2}{n_2 + 1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2(B), \quad (8)$$

la ec. (4) da

$$\Delta G_{B \rightarrow C} = RT \ln x_1(B) = -261 \text{ J}. \quad (9)$$



Un procedimiento alternativo consiste en calcular la variación que experimenta  $G_{A-B}^M$  al añadir un mol de agua a la disolución, es decir,

$$\Delta G_{B-C} = \left( \frac{\partial G_{A-B}^M}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} \Delta n_1. \quad (10)$$

En efecto, la derivada que figura en la ecuación anterior puede calcularse a partir de (5), resultando

$$\left( \frac{\partial G_{A-B}^M}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = RT \ln x_1(B), \quad (11)$$

y como  $\Delta n_1 = 1$  mol, de (10) se obtiene otra vez (9).

### Problema 64

Dos disoluciones diluidas de un mismo soluto no volátil en agua, con concentraciones molares  $c_1$  y  $c_2$ , se encuentran separadas por una membrana semi-permeable (es decir, que sólo permite el paso de agua a su través). El sistema completo es isoterma y su volumen constante. Sabiendo que la contribución del soluto al potencial de Helmholtz de este sistema es

$$F^s = F_0^s + RT(n_1^s \ln c_1 + n_2^s \ln c_2),$$

donde  $n_1^s$  y  $n_2^s$  son los números de moles de soluto en cada una de las dos disoluciones y  $F_0^s$  una función que depende sólo de la temperatura, calcúlese la diferencia de presiones (presión osmótica) que aparece entre las disoluciones como consecuencia de su distinta concentración.

### Solución

Dado que las disoluciones están separadas por una membrana semipermeable, no es posible cambiar los nú-



meros de moles de soluto en las disoluciones, aunque sí su concentración mediante el paso de agua a través de la membrana y la consiguiente variación de los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  de las disoluciones. Si expresamos  $F^s$  en función de estos volúmenes

$$F^s = F_0^s + RT \left( n_1^s \ln \frac{n_1^s}{V_1} + n_2^s \ln \frac{n_2^s}{V_2} \right) \quad (1)$$

es fácil ver que la evolución del sistema hacia el equilibrio ha de hacerse de tal modo que

$$dF^s = -RT(c_1 - c_2)dV_1 \quad (T \text{ constante}) \quad (2)$$

sea negativa, donde hemos puesto  $dV_2 = -dV_1$  porque el volumen total de agua es constante. Así, si tomamos la disolución 1 como la más concentrada,  $dV_1$  ha de ser positiva, lo que implica que ha de pasar agua de la disolución diluida a la concentrada.

El paso de agua de la disolución 2 a la 1 hace variar el potencial de Helmholtz del disolvente en una cantidad que puede evaluarse a partir de la expresión

$$dF^d = \mu_1 dn_1^d + \mu_2 dn_2^d = (\mu_1 - \mu_2) dn_1^d, \quad (3)$$

donde se ha impuesto que  $dn_2^d = -dn_1^d$  porque la cantidad total de agua es constante. La diferencia entre los potenciales químicos del disolvente en ambas disoluciones puede calcularse a partir de la expresión

$$d\mu = v^d dp \quad (T \text{ constante}), \quad (4)$$

donde  $v^d$  es el volumen molar del disolvente puro.

Integrando la expresión (4) entre los valores que toma la presión en las dos disoluciones resulta

$$\mu_1 - \mu_2 = v^d(p_1 - p_2), \quad (5)$$

así que (3) se expresa en la forma

$$dF^d = (p_1 - p_2)v^d dn_1^d = (p_1 - p_2)dV_1, \quad (6)$$



donde se ha tenido en cuenta que la disolución es diluida. Tenemos entonces que la variación del potencial de Helmholtz del sistema (y no sólo la contribución del soluto) es

$$dF = dF^d + dF^s = (p_1 - p_2)dV_1 - RT(c_1 - c_2)dV_1 \quad (7)$$

y podemos concluir ahora que el paso de agua cesará cuando  $dF = 0$  y la presión osmótica es

$$\pi \equiv p_1 - p_2 = RT(c_1 - c_2). \quad (8)$$

Obsérvese que si  $c_2 = 0$  y  $c_1 = c$ , la ecuación anterior se reduce a la conocida ecuación de Van't Hoff

$$\pi = RTc. \quad (9)$$

### Problema 65

Como consecuencia de las interacciones electrostáticas atractivas entre iones, la presión osmótica de una disolución de electrólito (NaCl, por ejemplo) es menor que la de una disolución ideal con igual concentración molar  $c$  de partículas en disolución ( $c$  sería la suma de concentraciones de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en el ejemplo anterior). La contribución de estas interacciones electrostáticas al potencial de Helmholtz de la disolución se estima como

$$F^{\text{el}} = -\frac{RTcV}{9N_D}$$

siendo  $V$  el volumen de disolución y  $N_D$  un parámetro que representa el número medio de partículas dentro de la esfera de Debye y que en el caso de un electrólito binario  $\text{A}^+\text{B}^-$  viene dado por

$$N_D = \frac{4\pi}{3N_A^2} \left( \frac{\epsilon RT}{e^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{c}}$$



donde  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica del disolvente,  $e$  la carga eléctrica fundamental y  $N_A$  el número de Avogadro.

a) Obténgase la contribución electrostática a la presión osmótica de la disolución.

b) Estímese dicha contribución y compárese con la contribución principal (es decir, la de disolución ideal) en el caso de una disolución 0,1 M de NaCl en agua ( $\epsilon = 7 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) a 25 °C.

### Solución

Como

$$G^{\text{el}} = F^{\text{el}} + p^{\text{el}}V \quad (1)$$

la contribución electrostática a la presión osmótica de la disolución se puede obtener en la forma

$$p^{\text{el}} = \frac{G^{\text{el}} - F^{\text{el}}}{V}. \quad (2)$$

Para obtener  $G^{\text{el}}$  recordemos que

$$G^{\text{el}} = \sum_i n_i \mu_i^{\text{el}}, \quad (3)$$

donde  $n_i$  es el número de moles de la especie  $i$  y

$$\mu_i^{\text{el}} = \left( \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial n_i} \right)_{V, T} \quad (4)$$

la contribución electrostática a su potencial químico. Teniendo en cuenta que

$$c = \sum_i \frac{n_i}{V} \quad (5)$$



podemos calcular

$$\mu_i^{el} = \left( \frac{\partial F^{el}}{\partial c} \right)_{V, T} \left( \frac{\partial c}{\partial n_i} \right)_{V, T} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F^{el}}{\partial c} \right)_{V, T} = - \frac{RT}{6N_D} \quad (6)$$

y

$$G^{el} = - \frac{RTcV}{6N_D} \quad (7)$$

Finalmente, la ec. (2) da

$$p^{el} = - \frac{RTc}{18N_D} \quad (8)$$

y la presión osmótica total es

$$\pi = \pi^{ideal} + p^{el} = RTc - \frac{RTc}{18N_D} = RTc \left( 1 - \frac{1}{18N_D} \right) \quad (9)$$

b) En este caso,

$$N_D = 0,46 \quad (10)$$

y la contribución ideal a la presión osmótica

$$\pi^{ideal} = RTc = 495,5 \text{ kPa} \quad (11)$$

es mucho mayor que la contribución electrostática

$$p^{el} = - \frac{RTc}{18N_D} = - 59,8 \text{ kPa.} \quad (12)$$

En disoluciones más diluidas,  $N_D$  es mayor y  $p^{el}$  es aún más despreciable. En disoluciones muy concentradas cabe esperar un mayor efecto de las interacciones electrostáticas, pero la expresión de  $F^{el}$  proporcionada en el enunciado deja de ser aplicable y no podemos estimar aquí su efecto sobre la presión osmótica.



### Problema 66

El componente esencial del acero es la martensita Fe-C. Se trata de Fe( $\alpha$ ) con estructura cúbica-I en la que se han introducido átomos de C en posiciones intersticiales, quedando así una estructura cúbica-I deformada a tetragonal que se denota habitualmente como Fe( $\alpha'$ ). Para introducir estos átomos de C, el Fe( $\alpha$ ) se calienta por encima de los 1.183 K, temperatura a la cual sufre una transición de fase cambiando a otra forma alotrópica Fe( $\gamma$ ) con estructura cúbica-F en la que los huecos intersticiales son más grandes y los átomos de C pueden difundir más fácilmente. (Una vez introducidos los átomos de C, el Fe( $\gamma$ ) se temple, es decir, se enfría rápidamente y queda en forma de martensita Fe-C. La dureza del acero se controla cambiando la composición, velocidad de templado, etc.) Ahora bien, la presencia del carbono hace que la temperatura de transición Fe( $\alpha$ )  $\rightarrow$  Fe( $\gamma$ ) sea inferior a 1.183 K. Sabiendo que el calor latente de esta transformación es 1.059 J/mol, estímesese el cambio en la temperatura de transición debido a la adición de un 0,1%-mol de C.

### Solución

Plantearemos el problema como el equilibrio de dos fases sólidas, Fe( $\alpha$ ) puro y una disolución diluida de C en Fe( $\gamma$ ), a la temperatura de transición  $T_0$ . La hipótesis de que no hay C en la fase Fe( $\alpha$ ) es perfectamente compatible con la idea de que los átomos de C no caben en los huecos intersticiales del Fe( $\alpha$ ) pero sí en los del Fe( $\gamma$ ). La condición de equilibrio de este sistema se expresa en la forma

$$\mu_{Fe(\alpha)} = \mu_{Fe(disol)} \quad (1)$$

Suponiendo que el único efecto del C sobre el Fe( $\gamma$ ) es de tipo entrópico (entropía de mezcla), es decir, que no



hay reacción química entre los átomos de C y Fe, podemos escribir

$$\mu_{\text{Fe(disol)}} = \mu_{\text{Fe}(\gamma)} + RT \ln x_{\text{Fe}(\gamma)} \approx \mu_{\text{Fe}(\gamma)} - RT \ln x_{\text{C}}, \quad (2)$$

donde  $x_{\text{Fe}(\gamma)}$  y  $x_{\text{C}}$  son las fracciones molares de Fe( $\gamma$ ) y C en la disolución.

Tenemos entonces que, en ausencia de C,

$$\mu_{\text{Fe}(\alpha)}(T_0) = \mu_{\text{Fe}(\gamma)}(T_0), \quad (3)$$

mientras que, en presencia de C,

$$\mu_{\text{Fe}(\alpha)}(T_0 + \Delta T_0) = \mu_{\text{Fe}(\gamma)}(T_0 + \Delta T_0) - R(T_0 + \Delta T_0) x_{\text{C}}. \quad (4)$$

La ec. (4) puede aproximarse por

$$\left( \frac{\partial \mu_{\text{Fe}(\alpha)}}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T_0 = \left( \frac{\partial \mu_{\text{Fe}(\gamma)}}{\partial T} \right)_{T_0} \Delta T_0 - RT_0 x_{\text{C}} \quad (5)$$

donde se ha tenido en cuenta (3). Despejando  $\Delta T_0$  resulta

$$\Delta T_0 \approx \frac{RT_0 x_{\text{C}}}{\left( \frac{\partial \mu_{\text{Fe}(\gamma)}}{\partial T} \right)_{T_0} - \left( \frac{\partial \mu_{\text{Fe}(\alpha)}}{\partial T} \right)_{T_0}}. \quad (6)$$

Finalmente, empleando la relación

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s \quad (7)$$

y también la expresión del calor molar de transición

$$l = T_0(s_{\text{Fe}(\gamma)} - s_{\text{Fe}(\alpha)}), \quad (8)$$

donde  $s$  es la entropía molar, la ec. (6) se transforma en

$$\Delta T_0 \approx \frac{RT_0 x_{\text{C}}}{s_{\text{Fe}(\gamma)} - s_{\text{Fe}(\alpha)}} = -\frac{RT_0^2 x_{\text{C}}}{l}. \quad (9)$$



Sustituyendo valores numéricos, el descenso de la temperatura de transición cuando  $x_1 = 0,1\% = 0,001$  se estima en

$$\Delta T_0 \approx -11 \text{ K}. \quad (10)$$

De forma algo menos rigurosa, pero más directa, este problema podría haberse resuelto suponiendo que  $l$  es constante y relacionando los cambios en  $\Delta T_0$  y  $\Delta s_{\text{Fe}(\gamma)}$  a partir de (8) en la forma

$$0 = \Delta T_0(s_{\text{Fe}(\gamma)} - s_{\text{Fe}(\alpha)}) = T_0 \Delta s_{\text{Fe}(\gamma)} \quad (11)$$

o bien, empleando (8) de nuevo,

$$\Delta T_0 = -\frac{T_0^2}{l} \Delta s_{\text{Fe}(\gamma)}. \quad (12)$$

El cambio en la entropía molar del Fe( $\gamma$ ) debido a la presencia del C se obtendría ahora derivando (2) respecto a  $T$  y teniendo en cuenta (7), con lo cual se reproduciría la ec. (9).

### Problema 67

En una mezcla ideal de dos componentes 1 y 2, la condición de equilibrio entre dos fases coexistentes de la mezcla, por ejemplo, sólido y líquido, nos permite obtener la composición en cada una de estas fases como

$$x_1^l = \frac{1 - E_2}{E_1 - E_2}, \quad x_2^l = 1 - x_1^l$$

$$x_1^s = x_1^l E_1, \quad x_2^s = 1 - x_1^s$$



donde

$$E_1 \equiv \exp \left[ \frac{\Delta h_{f,1}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,1}} \right) \right] \text{ y } E_2 \equiv \exp \left[ \frac{\Delta h_{f,2}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,2}} \right) \right],$$

siendo  $\Delta h_{f,1}$  y  $\Delta h_{f,2}$  los calores molares de fusión de las sustancias 1 y 2, respectivamente, y  $T_{f,1}$  y  $T_{f,2}$  las correspondientes temperaturas de fusión.

La mezcla binaria de Ti (componente 1) y Mo (componente 2) se comporta de forma prácticamente ideal tanto en fase sólida como en fase líquida. Sabiendo que, a la presión atmosférica normal,  $\Delta h_{f,1} = 15,43 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta h_{f,2} = 32,51 \text{ kJ/mol}$ ,  $T_{f,1} = 1.943 \text{ K}$  y  $T_{f,2} = 2.890 \text{ K}$ , represéntese el diagrama de fases de esta mezcla.

### Solución

En el intervalo de temperaturas comprendido entre los puntos de fusión del Ti y Mo, las expresiones

$$E_1 \equiv \exp \left[ \frac{15.430}{8,31} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{1.943} \right) \right]$$

y

$$E_2 \equiv \exp \left[ \frac{32.510}{8,31} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{2.890} \right) \right] \quad (1)$$

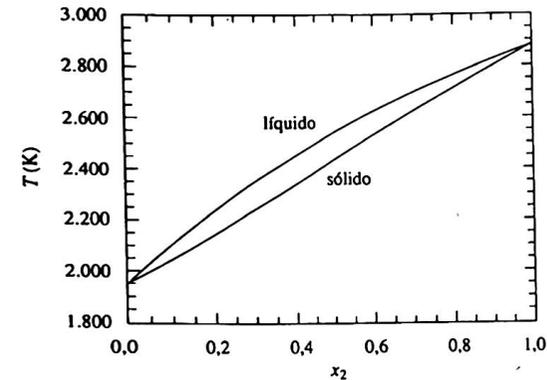
junto con

$$x_1^l = \frac{1 - E_2}{E_1 - E_2}, \quad x_2^l = 1 - x_1^l \quad (2)$$

$$x_1^s = x_1^l E_1, \quad x_2^s = 1 - x_1^s \quad (3)$$

nos permiten evaluar la composición de las fases sólida y líquida. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla siguiente, cuya representación en ejes  $T - x_2$  constituye el diagrama de fases solicitado.

$T$	$E_1$	$E_2$	$x_2^l$	$x_2^s$
1.943	1,0000	1,9344	0,0000	0,0000
2.000	0,9731	1,8265	0,0315	0,0576
2.100	0,9310	1,6640	0,0941	0,1566
2.200	0,8944	1,5289	0,1664	0,2546
2.300	0,8621	1,4152	0,2493	0,3528
2.400	0,8336	1,3183	0,3433	0,4526
2.500	0,8082	1,2351	0,4493	0,5549
2.600	0,7855	1,1630	0,5682	0,6608
2.700	0,7650	1,0999	0,7017	0,7718
2.800	0,7464	1,0445	0,8507	0,8886
2.890	0,7311	1,0000	1,0000	1,0000



### Problema 68

En la tabla se facilitan los valores de la densidad de las disoluciones obtenidas al preparar 100 g de disolución de ácido nítrico en agua a 20 °C y 1 atm. Las masas moleculares del agua y del ácido nítrico son 18,02 g/mol y 63,02 g/mol, respectivamente, y la densidad del agua en estas condiciones es 0,998 g/cm<sup>3</sup>.



%-peso HNO <sub>3</sub>	10,98	20,80	30,00	39,02	51,68
densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,060	1,120	1,180	1,240	1,320
%-peso HNO <sub>3</sub>	62,64	71,57	82,33	90,00	100,00
densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,380	1,420	1,460	1,480	1,512

Calcúlese:

a) el cambio de volumen que se produce al mezclar tres moles de ácido nítrico y siete moles de agua,

b) los volúmenes molares parciales del ácido nítrico y del agua en la disolución anterior,

c) el volumen molar aparente del ácido nítrico en la misma disolución.

### Solución

a) El cambio de volumen que ocurre al formar la disolución viene dado por la expresión

$$\Delta V = V - V^{id}, \quad (1)$$

siendo  $V^{id}$  el volumen que tendría la disolución si su comportamiento fuera ideal y  $V$  el volumen real.

Como

$$V^{id} = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0, \quad (2)$$

donde

$$\bar{V}_1^0 = \frac{M_1}{\rho_1} = 18,06 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (3)$$

y

$$\bar{V}_2^0 = \frac{M_2}{\rho_2} = 41,68 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (4)$$

son los volúmenes molares (parciales) del agua y del ácido nítrico, resulta

$$V^{id} = 251,5 \text{ cm}^3. \quad (5)$$

El volumen de la disolución es

$$V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} \quad (6)$$

y el %-peso,  $P$ , del ácido nítrico en la disolución es

$$P = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = 0,5998 = 59,98 \% \quad (7)$$

de modo que interpolando para este valor en la tabla del enunciado resulta

$$\rho = 1,365 \text{ g/cm}^3, \quad (8)$$

así que, por (6),

$$V = 230,9 \text{ cm}^3. \quad (9)$$

Por último, usando (1), (5) y (9), se obtiene

$$\Delta V = -20,6 \text{ cm}^3. \quad (10)$$

b) De la ec. (6) se deduce

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{M_1}{\rho} - \frac{V}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial n_1} = \frac{M_1}{\rho} - \frac{V}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial n_1} \quad (11)$$

y, empleando ahora la ec. (7), queda

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho} + \frac{M_1 P}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial P} = \frac{M_1}{\rho} \left( 1 + \frac{P}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} \right). \quad (12)$$

Cuando  $n_1 = 7$  moles y  $n_2 = 3$  moles,

$$\bar{V}_1 = 16,38 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad (13)$$

donde la derivada  $\partial \rho / \partial P$  se ha evaluado numéricamente a partir de la tabla del enunciado como cociente de incrementos alrededor del valor de  $P$  en (7).





El valor de  $\bar{V}_2$  se determina a partir de la propiedad de las magnitudes molares parciales

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2, \quad (14)$$

obteniéndose

$$\bar{V}_2 = 38,76 \text{ cm}^3/\text{mol}. \quad (15)$$

c) El volumen molar aparente se deduce directamente de su definición, resultando

$$\phi_2 = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^0}{n_2} = 34,83 \text{ cm}^3/\text{mol}. \quad (16)$$

### Problema 69

El volumen molar medio del sistema ácido sulfúrico + agua, a 25 °C y 1 atm, viene dado por la expresión

$$\bar{V} \text{ (cm}^3/\text{mol)} = 18,05 + 22,871 x_2 + 12,734 x_2^2,$$

donde  $x_2$  es la fracción molar de ácido sulfúrico. Análogamente, el volumen molar medio del sistema yoduro de etilo + acetato de etilo, también a 25 °C y 1 atm, vale

$$\bar{V} \text{ (cm}^3/\text{mol)} = 101,90 - 14,728 x_2 - 3,539 x_2^2,$$

donde  $x_2$  es la fracción molar de yoduro de etilo.

Para estos dos sistemas se pide calcular y representar:

a)  $\bar{V}_1 - \bar{V}_1^0$  y  $\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0$  frente a  $x_2$ , siendo  $\bar{V}_i^0$  el volumen molar del componente  $i$  puro, y

b) la variación del volumen molar medio en el proceso de mezcla,  $\Delta \bar{V}$ , frente a  $x_2$ .



### Solución

a) El volumen de una disolución se expresa como

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2, \quad (1)$$

por lo que el volumen molar medio es

$$\bar{V} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2. \quad (2)$$

Derivando (2) respecto a  $x_2$ , a  $T$  y  $p$  constantes, resulta

$$\left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_2} \right)_{T,p} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1, \quad (3)$$

pues, en virtud del teorema de Euler,

$$x_1 \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_1} \right)_{T,p} + x_2 \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 0. \quad (4)$$

La resolución de las ecs. (2) y (3) permite deducir

$$\bar{V}_1 = \bar{V} - x_2 \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (5)$$

$$\bar{V}_2 = \bar{V} + (1 - x_2) \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_2} \right)_{T,p}, \quad (6)$$

así que, para el sistema ácido sulfúrico + agua,

$$\bar{V}_1 \text{ (cm}^3/\text{mol)} = 18,05 - 12,734 x_2^2 \quad (7)$$

$$\bar{V}_2 \text{ (cm}^3/\text{mol)} = 40,92 + 25,468 x_2 - 12,734 x_2^2. \quad (8)$$

Los volúmenes molares parciales de las sustancias puras los obtenemos como

$$\bar{V}_1^0 = \bar{V}(x_2 = 0) = 18,05 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (9)$$

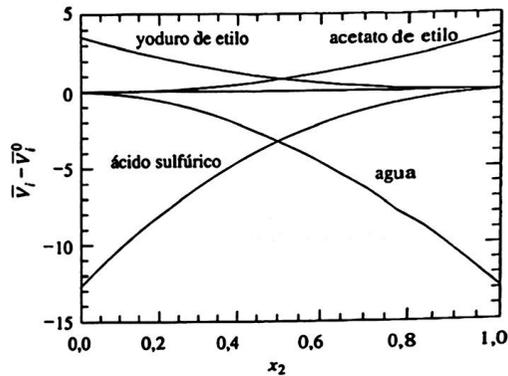
$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}(x_2 = 1) = 53,65 \text{ cm}^3/\text{mol}. \quad (10)$$



Por lo tanto,

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_1^0 = -12,734 x_2^2 \quad (11)$$

$$\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0 = -12,73 + 25,468 x_2 - 12,734 x_2^2. \quad (12)$$



Análogamente, para el sistema yoduro de etilo + acetato de etilo se obtienen

$$\bar{V}_1(\text{cm}^3/\text{mol}) = 101,90 + 3,539 x_2^2 \quad (13)$$

$$\bar{V}_2(\text{cm}^3/\text{mol}) = 87,17 - 7,078 x_2 + 3,539 x_2^2 \quad (14)$$

y también

$$\bar{V}_1^0 = 101,90 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (15)$$

$$\bar{V}_2^0 = 83,63 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad (16)$$

así que

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_1^0 = 3,539 x_2^2 \quad (17)$$

$$\bar{V}_2 - \bar{V}_2^0 = 3,54 - 7,078 x_2 + 3,539 x_2^2. \quad (18)$$

En la figura anterior se ha representado  $\bar{V}_i - \bar{V}_i^0$  para los dos sistemas considerados.



b) La variación del volumen molar medio en el proceso de mezcla es

$$\Delta \bar{V} = \bar{V} - (x_1 \bar{V}_1^0 + x_2 \bar{V}_2^0) = \bar{V} - \bar{V}^0 + (\bar{V}_1 - \bar{V}_1^0)x_2 \quad (19)$$

y así

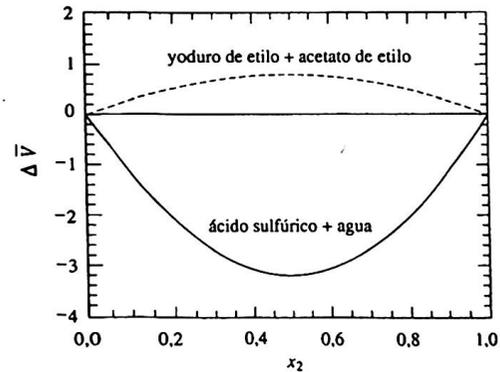
$$\Delta \bar{V}(\text{cm}^3/\text{mol}) = -12,734 x_2(1 - x_2), \quad (20)$$

para el sistema ácido sulfúrico + agua, y

$$\Delta \bar{V}(\text{cm}^3/\text{mol}) = 3,539 x_2(1 - x_2), \quad (21)$$

para el sistema yoduro de etilo + acetato de etilo. Ambas expresiones se han representado en la figura.

La comparación de estos dos sistemas muestra que la interacción entre moléculas de ácido sulfúrico y agua es más fuerte que las interacciones entre moléculas idénticas de ácido sulfúrico o entre moléculas idénticas de agua, lo que conduce a una reducción del volumen al formarse la disolución. Lo contrario ocurre en el sistema yoduro de etilo + acetato de etilo, en el que las interacciones entre moléculas iguales son más fuertes que entre moléculas distintas, produciéndose así un aumento de volumen en el proceso de mezcla.



**Problema 70**

En una disolución binaria  $X^M$  representa la función de mezcla por mol de disolución correspondiente a la magnitud extensiva  $X$ .

a) Demuéstrese que las magnitudes molares parciales de mezcla  $\bar{X}_1^M$  y  $\bar{X}_2^M$  pueden obtenerse a partir de  $X^M$  por medio de las expresiones

$$\bar{X}_1^M = X^M + x_2 \left( \frac{\partial X^M}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad \text{y} \quad \bar{X}_2^M = X^M - x_1 \left( \frac{\partial X^M}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

donde  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de los dos componentes de la disolución.

b) La entalpía molar de mezcla del sistema ciclohexano (1) + ácido oléico (2) a 25 °C y 1 atm es

$$H^M(\text{J/mol}) = x_1(1 - x_1)[2.028,58 - 982,36(1 - 2x_1) + 559,45(1 - 2x_1)^2 - 209,63(1 - 2x_1)^3].$$

Represéntese  $H^M$  frente a  $x_1$  y determínense las entalpías molares parciales de mezcla de ambos componentes para una disolución con  $x_1 = 0,65^*$ .

**Solución**

a) La definición de función de mezcla por mol de disolución nos permite escribir

$$X^M = \sum_i x_i \bar{X}_i - \sum_i x_i X_i^0 = \sum_i x_i (\bar{X}_i - X_i^0), \quad (1)$$

siendo  $\bar{X}_i$  la magnitud molar parcial de  $X$  relativa al componente  $i$ ,  $X_i^0$  el valor molar de  $X$  para dicho com-

\* Basado en el artículo de C. Yanes, J. Pellicer, E. Rojas y M. Zamora publicado en *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 177.

ponente puro y  $x_i$  la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla.

Introduciendo la magnitud molar parcial de mezcla

$$\bar{X}_i^M \equiv \bar{X}_i - X_i^0, \quad (2)$$

la (1) se puede transformar en

$$X^M = \sum_i x_i \bar{X}_i^M \quad (3)$$

o bien, en el caso particular de disolución binaria,

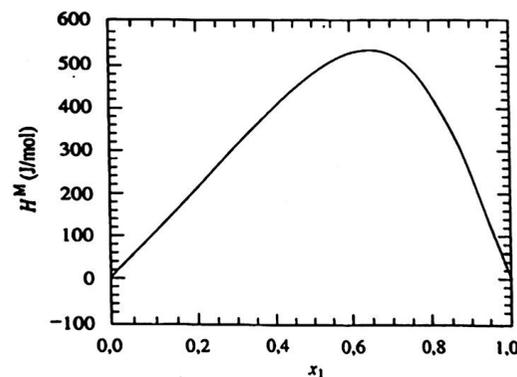
$$X^M = x_1 \bar{X}_1^M + x_2 \bar{X}_2^M. \quad (4)$$

Derivando (4) con respecto a  $x_1$ , se obtiene

$$\left( \frac{\partial X^M}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \bar{X}_1^M - \bar{X}_2^M, \quad (5)$$

ya que, por el teorema de Euler,

$$x_1 \left( \frac{\partial \bar{X}_1^M}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left( \frac{\partial \bar{X}_2^M}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0. \quad (6)$$





Resolviendo las ecs. (4) y (5) respecto de las variables  $\bar{X}_1^M$  y  $\bar{X}_2^M$  resultan

$$\bar{X}_1^M = X^M + x_2 \left( \frac{\partial X^M}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad \text{y} \quad \bar{X}_2^M = X^M - x_1 \left( \frac{\partial X^M}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (7)$$

como queríamos demostrar.

b) De la gráfica de la entalpía molar de mezcla  $H^M$  del sistema ciclohexano (1) + ácido oleico (2) (o de la ecuación facilitada en el enunciado) se puede comprobar que cuando  $x_1 = 0,65$  resulta

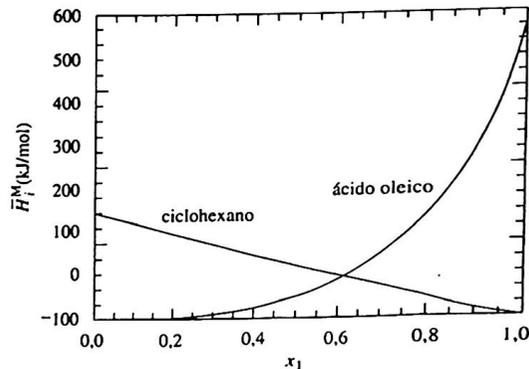
$$H^M = 541,3 \text{ J/mol} \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial X^M}{\partial x_1} \right)_{T,P} = -88,3 \text{ J/mol}, \quad (9)$$

con lo cual

$$\bar{H}_1^M = 510,4 \text{ J/mol} \quad \text{y} \quad \bar{H}_2^M = 598,7 \text{ J/mol}. \quad (10)$$

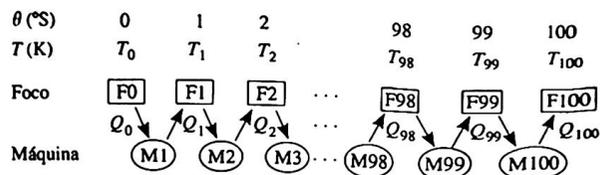
Los valores de  $\bar{H}_i^M$  para otras composiciones de la disolución se muestran en la figura siguiente.



Problema 71

Considérese una sucesión de 100 máquinas de Carnot que operan entre 101 focos de calor ajustados de tal modo que todas las máquinas tienen el mismo rendimiento. El foco F0 (que se halla a la temperatura del punto de hielo) proporciona una cantidad de calor  $Q_0$  a la máquina M1 y ésta cede otra,  $Q_1$ , al foco F1. El foco F1 entrega dicha cantidad  $Q_1$  a la máquina M2 y ésta cede  $Q_2$  al foco F2, continuándose estos intercambios hasta que la máquina M100 cede  $Q_{100}$  al foco F100 (que se halla a la temperatura del punto de vapor). Si definimos una escala de temperaturas (llamémosle  $\theta$  y expresemos los grados en esta escala como  $^\circ\text{S}$ ) por medio de los subíndices de las cantidades de calor citadas, hállese

- el rendimiento de cada máquina y
- la relación entre la temperatura  $\theta$  ( $^\circ\text{S}$ ) y la temperatura en la escala Celsius  $t$  ( $^\circ\text{C}$ ).
- Indíquese el procedimiento que debería seguirse para medir una temperatura de  $47^\circ\text{S}$  bajo el supuesto de que todos los focos (salvo F0 y F100) y todas las máquinas carecieran de identidad propia.



### Solución

a) Si  $\eta_c$  es el rendimiento de cada una de las cien máquinas de Carnot, tenemos que

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_0}{Q_1} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = \dots = 1 - \frac{Q_{99}}{Q_{100}} \equiv 1 - \frac{1}{a}, \quad (1)$$

en donde hemos introducido una constante  $a$  ligada al rendimiento. De las expresiones anteriores se deducen las igualdades

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{Q_1}{Q_2} = \dots = \frac{Q_{99}}{Q_{100}} = \frac{1}{a} \quad (2)$$

que, multiplicadas miembro a miembro, dan lugar a

$$a = \left( \frac{Q_{100}}{Q_0} \right)^{1/100} \quad (3)$$

Por otra parte, si tuvieramos una máquina de Carnot trabajando directamente entre los focos 0 y 100 su rendimiento sería

$$\eta = 1 - \frac{Q_0}{Q_{100}} = 1 - \frac{T_0}{T_{100}}, \quad (4)$$

así que

$$\frac{Q_0}{Q_{100}} = \frac{T_0}{T_{100}} \quad (5)$$

De las ecs. (3) y (5) se deduce

$$a = \left( \frac{T_{100}}{T_0} \right)^{1/100} = \left( \frac{373,15}{273,15} \right)^{1/100} = 1,00312 \quad (6)$$

y

$$\eta_c = 1 - \frac{1}{a} = 0,00311 = 0,311 \% \quad (7)$$

b) La temperatura  $T_N$  del foco  $N$  en la escala Kelvin se puede conocer en función de  $T_0$  expresando los rendimientos de las máquinas de Carnot como

$$\eta_c = 1 - \frac{T_0}{T_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \dots = 1 - \frac{T_{99}}{T_{100}} \equiv 1 - \frac{1}{a}, \quad (8)$$

de modo que

$$T_N = T_{N-1}a = T_0 a^N. \quad (9)$$

Como, por definición, una temperatura  $N$  en la escala  $\theta$  es equivalente a la temperatura del foco  $FN$ , la relación entre las escalas  $T$  y  $\theta$  será

$$T = T_0 a^\theta = T_0 \left( \frac{T_{100}}{T_0} \right)^{\theta/100}, \quad (10)$$

o bien

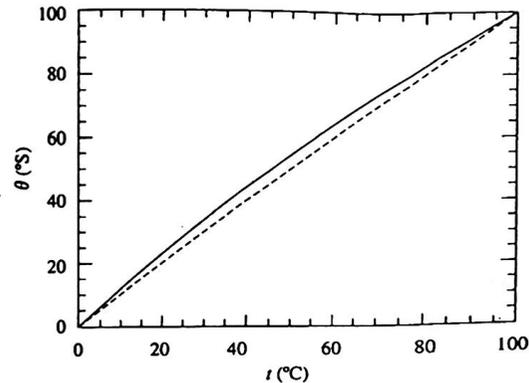
$$\theta = 100 \frac{\log_{10} \frac{T}{T_0}}{\log_{10} \frac{T_{100}}{T_0}} \quad (11)$$

La figura muestra (en trazo continuo) la temperatura  $\theta$  equivalente a una temperatura  $t$  en la escala Celsius.





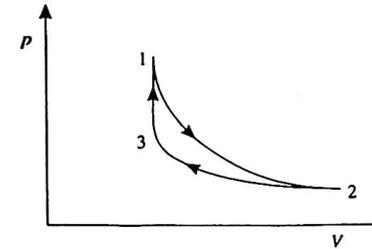
(La curva de trazo discontinuo es auxiliar y sirve para mostrar que, para cada  $t$ ,  $\theta$  es ligeramente mayor que  $t$ .)



La ec. (11) pone de manifiesto explícitamente que  $\theta$  es una escala logarítmica de temperaturas, como la definida en el problema 3. Ahora son dos los puntos fijos utilizados para definir la escala (los puntos de hielo y de vapor) y no uno solo (el punto triple del agua) como entonces. Esta forma de introducir la escala logarítmica de temperaturas se debe a W. Thomson (Lord Kelvin), quien la propuso en 1848. En 1854 modificó su propuesta anterior e introdujo la escala termodinámica de temperatura (escala Kelvin).

c) Para medir una temperatura de  $47^\circ\text{S}$  necesitaríamos disponer del foco de la misma temperatura, pues cualquier sistema que se hallara en equilibrio térmico con el foco tendría también una temperatura de  $47^\circ\text{S}$ . Para ello, habría de seleccionarse una máquina de Carnot y un foco tales que, operando la máquina entre el foco  $F_0$  y el foco seleccionado, su rendimiento fuese del 0,311 %. La máquina y el foco que verificaran esta condición serían la máquina  $M_1$  y el foco  $F_1$ . A continuación, habría que buscar un nuevo foco  $F_2$  tal que una máquina  $M_2$  operando entre los focos  $F_1$  y  $F_2$  tuviese el mismo rendimiento. Y así sucesivamente hasta llegar al foco  $F_{47}$ .

El ciclo reversible de la figura consta de las siguientes etapas:



- 1  $\rightarrow$  2 expansión adiabática,
- 2  $\rightarrow$  3 compresión isoterma,
- 3  $\rightarrow$  1 transformación isócora.

a) Hállese la expresión del rendimiento de una máquina térmica que opere según este ciclo con un gas ideal.

b) Demuéstrase que dicho rendimiento coincide con el de una máquina de Carnot que trabaje entre las mismas temperaturas extremas cuando éstas son similares.

a) Como la única etapa en que se absorbe calor es la  $3 \rightarrow 1$ , el rendimiento de una máquina térmica que opere según este ciclo está dado por la expresión

$$\eta = \frac{W}{Q_{3 \rightarrow 1}} = \frac{Q_{3 \rightarrow 1} + Q_{2 \rightarrow 3}}{Q_{3 \rightarrow 1}} = 1 + \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{Q_{3 \rightarrow 1}}, \quad (1)$$

donde los índices hacen referencia a los estados extremos de los procesos y  $W$  es el trabajo total obtenido en cada ciclo.



### Problema 72

### Solución



Dado que el proceso 2 → 3 es isotermo y lo realiza un gas ideal, el primer principio nos permite escribir

$$Q_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3} = \int_2^3 p dV = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} < 0. \quad (2)$$

Además, como la expansión 1 → 2 es adiabática, se cumple

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad (3)$$

donde se ha tenido en cuenta que  $V_1 = V_3$ . Por lo tanto, de las ecs. (2) y (3) se deduce

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{nRT_2}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_v T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4)$$

pues  $c_v = R/(\gamma - 1)$  por la relación de Mayer.

Por otra parte, como en el proceso isócoro 3 → 1 se cumple que  $W_{3 \rightarrow 1} = 0$ , se deduce del primer principio

$$Q_{3 \rightarrow 1} = \Delta U_{3 \rightarrow 1} = nc_v(T_1 - T_2) > 0, \quad (5)$$

pues el proceso lo realiza un gas ideal.

Llevando (4) y (5) a la ec. (1) resulta

$$\eta = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6)$$

b) El rendimiento de una máquina térmica reversible que opere entre  $T_1$  y  $T_2$  es

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7)$$

y hemos de demostrar que el rendimiento  $\eta$  de la ec. (6) tiende a  $\eta_c$  cuando  $T_1 \approx T_2$ . En efecto, como  $\ln(1+x) \approx x$  cuando  $x \ll 1$ , se obtiene que

$$\eta = 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \left( 1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx$$

$$\approx 1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \frac{T_2 - T_1}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c. \quad (8)$$



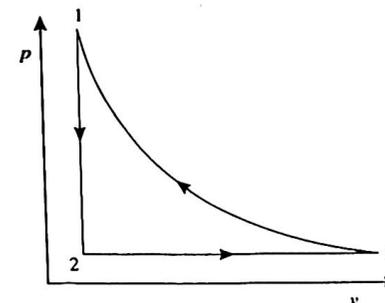
### Problema 73

Un gas ideal ( $c_v = 3R/2$ ) se enfría, a volumen constante, desde 7 atm y 27 °C hasta 1 atm. A continuación se calienta a presión constante hasta alcanzar un volumen tal que cuando se comprime isotérmicamente hasta su presión original adquiere el volumen primitivo, completándose así un proceso cíclico reversible.

- Calcúlese el trabajo que debe realizarse sobre el gas para que recorra el ciclo.
- Hállese la variación de entropía del gas en cada una de las etapas que constituyen el ciclo.

### Solución

En la figura se ha representado el ciclo descrito por el sistema, que está constituido por un proceso isócoro (1 → 2), seguido de uno isóbaro (2 → 3) y de otro isoter-





mo (3 → 1). Como durante el proceso 1 → 2 el volumen permanece constante, el trabajo es nulo

$$w_{1 \rightarrow 2} = 0. \quad (1)$$

Además, en virtud de la ecuación de Clapeyron,

$$v_2 = v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = 3,52 \text{ L/mol} \quad (2)$$

$$T_2 = \frac{p_2 v_2}{R} = 42,93 \text{ K} \quad (3)$$

$$v_3 = \frac{RT_1}{p_2} = 24,61 \text{ L/mol}. \quad (4)$$

El trabajo realizado durante el proceso 2 → 3 vale

$$w_{2 \rightarrow 3} = \int_2^3 p dv = p_2(v_3 - v_2) = 2.136 \text{ J/mol} \quad (5)$$

mientras que el correspondiente a la compresión isoterma 3 → 1 es

$$\begin{aligned} w_{3 \rightarrow 1} &= \int_3^1 p dv = RT_1 \int_3^1 \frac{dv}{v} = \\ &= RT_1 \ln \frac{v_1}{v_3} = -4.848 \text{ J/mol}. \end{aligned} \quad (6)$$

Finalmente, el trabajo total realizado sobre el sistema viene dado por

$$w = w_{1 \rightarrow 2} + w_{2 \rightarrow 3} + w_{3 \rightarrow 1} = -2.712 \text{ J/mol}. \quad (7)$$

b) La variación de entropía correspondiente al proceso 1 → 2 es

$$\begin{aligned} \Delta s_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} = \\ &= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -24,24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \end{aligned} \quad (8)$$

donde se ha tenido en cuenta que

$$c_v \equiv \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v. \quad (9)$$

Análogamente, para el proceso 2 → 3 resulta

$$\begin{aligned} \Delta s_{2 \rightarrow 3} &= \int_2^3 \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = \\ &= c_p \ln \frac{T_3}{T_2} = -40,40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \end{aligned} \quad (10)$$

pues

$$c_p \equiv \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

y  $c_p = 5R/2$ .

Por último,

$$\begin{aligned} \Delta s_{3 \rightarrow 1} &= \int_3^1 \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT = - \int_3^1 \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = - \int_3^1 R \frac{dp}{p} = \\ &= -R \ln \frac{p_1}{p_3} = -16,16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \end{aligned} \quad (12)$$

habiéndose hecho uso de la relación de Maxwell

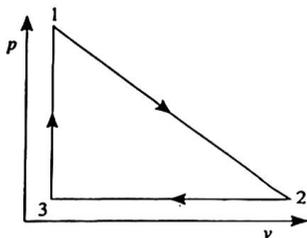
$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (13)$$

Un mol de gas ideal ( $c_v = 3R/2$ ) experimenta el ciclo reversible de la figura, constituido por los siguientes procesos:



### Problema 74

- 1 → 2 expansión lineal entre los estados 1 (1 L/mol, 6 atm) y 2 (2,5 L/mol, 1 atm),
- 2 → 3 compresión isóbara hasta alcanzar el volumen inicial, y
- 3 → 1 calentamiento isócoro hasta recuperar la presión inicial.



Calcúlese el rendimiento del ciclo y compárese con el de un ciclo de Carnot operando entre las temperaturas extremas que alcanza el gas al recorrer el ciclo anterior\*.

### Solución

El rendimiento del ciclo se define mediante la expresión

$$\eta \equiv \frac{w}{q_{\text{abs}}}, \quad (1)$$

donde  $q_{\text{abs}}$  es el calor absorbido y  $w$  el trabajo realizado por un mol del gas ideal. El trabajo viene dado por el área del ciclo, así que

$$w = \frac{1}{2} (v_2 - v_1)(p_1 - p_2) = 3,75 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (2)$$

\* Basado en el artículo de R. H. Dickerson y J. Mottman publicado en *Am. J. Phys.* 62 (1994) 558.

El valor de  $w$  coincide también con el balance total de calor  $q$  durante la realización del ciclo, por lo que utilizaremos este hecho para calcular el calor durante el proceso de expansión lineal 1 → 2 como

$$q_{1 \rightarrow 2} = q - q_{2 \rightarrow 3} - q_{3 \rightarrow 1} = w - q_{2 \rightarrow 3} - q_{3 \rightarrow 1}. \quad (3)$$

En el proceso de compresión isóbara 2 → 3 se desprende una cantidad de calor

$$\begin{aligned} q_{2 \rightarrow 3} &= c_p(T_3 - T_2) = \frac{c_p}{R} p_2(v_1 - v_2) = \\ &= -3,75 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

habiéndose hecho uso de la relación de Mayer,  $c_p - c_v = R$ , para calcular

$$\frac{c_p}{R} = \frac{c_v}{R} + 1 = \frac{5}{2}. \quad (5)$$

Por otra parte, durante el proceso de calentamiento isócoro se absorbe una cantidad de calor

$$\begin{aligned} q_{3 \rightarrow 1} &= c_v(T_1 - T_3) = \frac{c_v}{R} v_1(p_1 - p_2) = \\ &= 7,5 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

En consecuencia, por las ecs. (2), (3), (4) y (6),

$$q_{1 \rightarrow 2} = 0. \quad (7)$$

Así, uno está tentado de escribir

$$q_{\text{abs}} = q_{3 \rightarrow 1} = 7,5 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (8)$$

con lo cual, de (1), (2) y (8) resulta

$$\eta = 0,50 = 50 \%. \quad (9)$$

Pero es evidente que el proceso 1 → 2 no es adiabático y, aunque  $q_{1 \rightarrow 2} = 0$ , esto realmente significa que en parte del proceso 1 → 2 se absorbe una cantidad de calor que luego se cede completamente en el resto del proceso.



Este calor absorbido también debe tenerse en cuenta para calcular el rendimiento del ciclo.

Durante el proceso lineal 1 → 2 se verifica

$$\delta q = \delta w + du = p dv + c_v dT \quad (10)$$

y, como  $pv = RT$ , resulta

$$p dv + v dp = R dT, \quad (11)$$

con lo cual (10) se transforma en

$$\delta q = \frac{c_p}{R} p dv + \frac{c_v}{R} v dp. \quad (12)$$

Además, como el proceso es lineal,

$$\frac{dp}{dv} = \frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1} = -\frac{10}{3} \text{ atm/L} \quad (13)$$

podemos escribir

$$\frac{\delta q}{dv} = \left( \gamma p + v \frac{dp}{dv} \right) \frac{c_v}{R}, \quad (14)$$

donde hemos introducido el índice adiabático  $\gamma = c_p/c_v = 5/3$  del gas ideal. Al comienzo del proceso 1 → 2, es decir, en el estado 1, la ec. (14) se reduce a

$$\left( \frac{\delta q}{dv} \right)_1 = 10 \text{ atm} \quad (15)$$

y el gas absorbe calor. Al final del proceso, sin embargo, se tiene que

$$\left( \frac{\delta q}{dv} \right)_2 = -10 \text{ atm} \quad (16)$$

y el gas cede calor. De esta forma, si denotamos como estado 4 aquel estado intermedio del proceso 1 → 2 en que se pasa de absorber a ceder calor, se cumple que

$$\left( \frac{\delta q}{dv} \right)_4 = 0 \rightarrow \gamma p_4 = -v_4 \frac{dp}{dv}, \quad (17)$$

que, junto con la ecuación de la recta  $p = p_1 + (dp/dv)(v - v_1)$  conduce a los valores

$$p_4 = 3,5 \text{ atm} \quad \text{y} \quad v_4 = 1,75 \text{ L/mol}, \quad (18)$$

es decir, el estado 4 es precisamente el estado intermedio del proceso 1 → 2, tal y como ya cabía esperar a la vista de (15) y (16) y del hecho de que  $\delta q/dv$  variase linealmente.

En el subproceso 1 → 4, el calor absorbido es

$$q_{1-4} = \frac{(\delta q/dv)_1 + (\delta q/dv)_4}{2} (v_4 - v_1) = 3,75 \text{ atm/L}, \quad (19)$$

donde hemos tenido en cuenta que  $\delta q/dv$  varía linealmente con  $v$  en este subproceso. (Alternativamente, también puede calcularse como  $q_{1-4} = \Delta u_{1-4} + w_{1-4}$ .)

El rendimiento correcto es, pues,

$$\eta = \frac{w}{q_{\text{abs}}} = \frac{w}{q_{1-4} + q_{3-1}} = 0,33 = 33 \%. \quad (20)$$

b) Para calcular el rendimiento de un ciclo de Carnot que opere entre las temperaturas extremas del ciclo que acabamos de estudiar, hemos de determinar precisamente estas temperaturas. Es evidente que la temperatura mínima corresponde al estado 3, pero la máxima debe ser, en principio, la de un estado intermedio del proceso 1 → 2 (llamémosle estado 5). Cuando  $T$  sea máxima, el producto  $pv$  también lo será, verificándose que

$$\left( \frac{dp}{dv} \right)_5 = -\frac{p_5}{v_5}. \quad (21)$$

Ahora bien, como esta derivada también debe ser igual a (13), y el estado 5 cumple la ecuación de la recta  $p = p_1 + (dp/dv)(v - v_1)$ , podemos deducir que

$$p_5 = 4,67 \text{ atm} \quad \text{y} \quad v_5 = 1,40 \text{ L/mol} \quad (22)$$





y

$$\eta_c = 1 - \frac{T_3}{T_5} = 1 - \frac{p_3 v_3}{p_5 v_5} = 0,85 = 85 \% \quad (23)$$

que, obviamente, es mayor que  $\eta$ .

### Problema 75

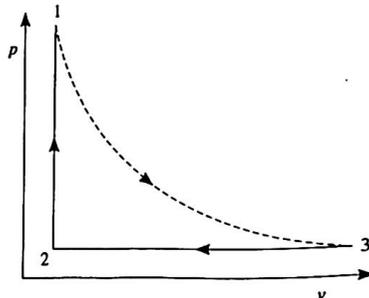
Obtégase la relación (de Mayer) que existe entre los calores específicos a presión y volumen constante de un mol de gas ideal mediante la realización del siguiente ciclo:

- 1 → 2 expansión libre y adiabática hasta alcanzar un volumen dado,
- 2 → 3 compresión reversible e isóbara hasta recuperar el volumen inicial, y
- 3 → 1 proceso reversible e isócoro.

### Solución

En la figura se halla representado el ciclo que se describe en el enunciado, correspondiendo la línea de trazo discontinuo al proceso irreversible de expansión libre adiabática. En un proceso de estas características se cumple

$$q_{1 \rightarrow 2} = w_{1 \rightarrow 2} = \Delta u_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad (1)$$



y como, además, el gas que sufre la expansión es ideal,

$$T_1 = T_2. \quad (2)$$

En la compresión reversible e isóbara 2 → 3 se verifica

$$q_{2 \rightarrow 3} = c_p(T_3 - T_2) = c_p(T_3 - T_1), \quad (3)$$

$$w_{2 \rightarrow 3} = p_2(v_3 - v_2) = p_2(v_1 - v_2), \quad (4)$$

así que

$$\Delta u_{2 \rightarrow 3} = c_p(T_3 - T_1) - p_2(v_1 - v_2). \quad (5)$$

Análogamente, para el proceso reversible e isócoro 3 → 1 podemos escribir

$$q_{3 \rightarrow 1} = c_v(T_1 - T_3). \quad (6)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que para el ciclo completo se satisface

$$w_{3 \rightarrow 1} = 0, \quad (7)$$

e

$$\Delta u_{3 \rightarrow 1} = c_v(T_1 - T_3). \quad (8)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que para el ciclo completo se satisface

$$\Delta u_{1 \rightarrow 2} + \Delta u_{2 \rightarrow 3} + \Delta u_{3 \rightarrow 1} = 0 \quad (9)$$

y en virtud de las expresiones (1), (5) y (8), se tiene que

$$(T_3 - T_1)(c_p - c_v) = p_2(v_1 - v_2). \quad (10)$$

Haciendo ahora uso de la ecuación de estado del gas ideal resulta

$$p_2(v_1 - v_2) = R(T_3 - T_1) \quad (11)$$

y, por comparación de (10) y (11), se deduce

$$c_p - c_v = R, \quad (12)$$

que constituye la relación de Mayer.

**Problema 76**

Cierta cantidad de cloro ( $c_v = 0,205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) describe el ciclo reversible de la figura, que consta de las siguientes etapas:

1 → 2 expansión isobara a 10 atm hasta una temperatura de 473 K

2 → 3 expansión isoterma hasta una presión de 4 atm

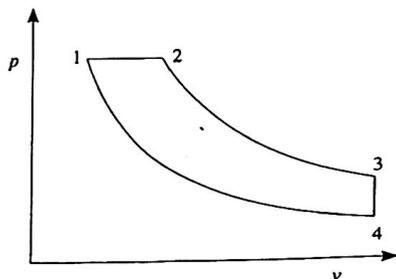
3 → 4 enfriamiento isócoro hasta una presión de 2 atm

4 → 1 compresión isoterma.

Suponiendo que el cloro satisface la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

con  $a = 6,493 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-2}$  y  $b = 0,05622 \text{ L/mol}$ , calcúlese para cada una de las etapas la variación de energía interna molar, el trabajo y el calor desarrollados. Hállese también el rendimiento del ciclo.



**Solución**

Comenzaremos expresando en forma de tabla las variables conocidas de los estados 1 a 4 y evaluando a partir

de la ecuación de Van der Waals las variables desconocidas. En primer lugar, determinaremos el volumen  $v_2$  reescribiendo la ecuación de Van der Waals en la forma

$$v = \frac{RT}{p + a/v^2} + b \quad (1)$$

Estado	$p$ (atm)	$v$ (L/mol)	$T$ (K)
1	10	?	$T_4$
2	10	?	473
3	4	?	473
4	2	$v_3$	?

e iterando a partir del valor

$$v_2^{(1)} = \frac{RT_2}{p_2} = 3,88 \text{ L/mol.} \quad (2)$$

Se obtienen así las aproximaciones

$$v_2^{(2)} = \frac{RT_2}{p_2 + a/[v_2^{(1)}]^2} + b = 3,78 \text{ L/mol} \quad (3)$$

$$v_2^{(3)} = \frac{RT_2}{p_2 + a/[v_2^{(2)}]^2} + b = 3,77 \text{ L/mol} \quad (4)$$

$$v_2^{(4)} = \frac{RT_2}{p_2 + a/[v_2^{(3)}]^2} + b = 3,77 \text{ L/mol.} \quad (5)$$

Y análogamente se obtiene

$$v_3 = 9,59 \text{ L/mol.} \quad (6)$$

Acerca del estado 4 conocemos  $p_4$  y  $v_4 = v_3$ , con lo que podemos obtener directamente la temperatura

$$T_4 = 241 \text{ K.} \quad (7)$$



Por último, del estado 1 conocemos  $p_1$  y  $T_1 = T_4$ , y aplicando el procedimiento iterativo calculamos

$$v_1 = 1,61 \text{ L/mol.} \quad (8)$$

Una vez tenemos determinadas las variables termodinámicas de los estados 1 a 4, estamos en condiciones de evaluar las magnitudes del ciclo que nos solicitan. En particular, si consideramos la energía interna molar del gas como una función de la temperatura y el volumen, podemos escribir

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (9)$$

### Solución

La primera derivada parcial coincide con el calor molar a volumen constante  $c_v$  y la segunda puede calcularse a partir de la ecuación que conecta el primer y segundo principios de la Termodinámica como

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T\frac{R}{v-b} - p = \frac{a}{v^2}, \quad (10)$$

de modo que la ec. (9) queda

$$du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv. \quad (11)$$

Otra expresión interesante es la del trabajo elemental

$$\delta w = p dv = \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) dv, \quad (12)$$

que puede integrarse directamente tanto en procesos isóbaros como isotermos. Con las expresiones (11) y (12), el calor elemental se determinará haciendo uso del primer principio. Las variaciones de energía interna, el trabajo y el calor en cada una de las etapas se muestran en las tablas siguientes:

Etapas	$\Delta u$	w	q
1 → 2	$c_v(T_2 - T_1) - a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)$	$p_1(v_2 - v_1)$	$c_v(T_2 - T_1) - a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) + p_1(v_2 - v_1)$
2 → 3	$-a\left(\frac{1}{v_3} - \frac{1}{v_2}\right)$	$RT \ln \frac{v_3 - b}{v_2 - b} + a\left(\frac{1}{v_3} - \frac{1}{v_2}\right)$	$RT \ln \frac{v_3 - b}{v_2 - b}$
3 → 4	$c_v(T_1 - T_2)$	0	$c_v(T_1 - T_2)$
4 → 1	$-a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right)$	$RT \ln \frac{v_1 - b}{v_3 - b} + a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right)$	$RT \ln \frac{v_1 - b}{v_3 - b}$





Etapa	$\Delta u$ (atm · L · mol <sup>-1</sup> )	$w$ (atm · L · mol <sup>-1</sup> )	$q$ (atm · L · mol <sup>-1</sup> )
1 → 2	49,87	21,60	71,47
2 → 3	1,05	34,06	35,11
3 → 4	-47,56	0	-47,56
4 → 1	-3,36	11,99	8,63

Etapa	$\Delta u$ (J/mol)	$w$ (J/mol)	$q$ (J/mol)
1 → 2	5.052	2.188	7.240
2 → 3	106	3.450	3.556
3 → 4	-4.818	0	-4.818
4 → 1	-340	1.214	874

Finalmente, el rendimiento del ciclo se calcula como el cociente entre el trabajo obtenido durante la realización del mismo y el calor total absorbido, es decir,

$$\eta = \frac{w}{q_{\text{abs}}} = \frac{w_{1 \rightarrow 2} + w_{2 \rightarrow 3} + w_{3 \rightarrow 4} + w_{4 \rightarrow 1}}{q_{1 \rightarrow 2} + q_{2 \rightarrow 3} + q_{4 \rightarrow 1}} = 0,587 = 58,7\% \quad (5)$$

### Problema 77

Dedúzcase la ecuación (de Kelvin) que expresa la influencia de la tensión superficial sobre la presión de vapor de una gota líquida de radio  $r$  mediante la realización del siguiente ciclo reversible e isoterma (a la temperatura  $T$ ) sugerido por Palacios\*:

1 → 2 vaporización a la presión  $p^\circ$  de una masa elemental  $dm$  de la superficie libre de la gota,

2 → 3 compresión isoterma del vapor formado hasta alcanzar la presión  $p$ ,

\* J. Palacios, *Termodinámica y Mecánica Estadística*, Espasa-Calpe, Madrid, 1958.



3 → 4 condensación del vapor sobre la gota,  
4 → 1 paso de líquido de la gota a la superficie libre hasta restablecer el radio primitivo.

Considérese comportamiento ideal para la fase vapor.

### Solución

Cuando un sistema termodinámico realiza un ciclo poniendo en juego el trabajo  $\delta W$  y el calor  $\delta Q$ , de acuerdo con el primer principio, debe verificarse

$$\delta W_{\text{ciclo}} = \delta Q_{\text{ciclo}} \quad (1)$$

En el caso particular de que el ciclo descrito sea reversible e isoterma, el segundo principio exige

$$\delta W_{\text{ciclo}} = \delta Q_{\text{ciclo}} = 0 \quad (2)$$

Los trabajos realizados en la vaporización del líquido y en la condensación del vapor son prácticamente iguales pero de signo opuesto

$$\delta W_{1 \rightarrow 2} = -\delta W_{3 \rightarrow 4} \quad (3)$$

por lo que la ec. (2) permite escribir entonces que

$$\delta W_{3 \rightarrow 2} = -\delta W_{4 \rightarrow 1} \quad (4)$$

Considerando el vapor como gas ideal

$$\begin{aligned} \delta W_{3 \rightarrow 2} &= \int_3^2 p dV = - \int_3^2 V dp = \\ &= - \frac{dm}{M} RT \int_{p^\circ}^p V dp = - \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p^\circ}{p} \quad (5) \end{aligned}$$

donde  $M$  es la masa molecular de la sustancia.



Por otra parte, al condensar el vapor sobre la gota, ésta experimenta un aumento de radio  $dr$  tal que

$$\frac{4\pi r^2 dr}{v} = dm, \quad (6)$$

siendo  $v$  el volumen específico del líquido.

Finalmente,  $\delta W_{4 \rightarrow 1}$  viene dado por la expresión

$$\delta W_{4 \rightarrow 1} = -\gamma dA = \gamma 8\pi r dr = \frac{2\gamma v}{r} dm, \quad (7)$$

así que al combinar las ecs. (4), (5) y (7) resulta

$$p = p^{\circ} \exp\left(\frac{2\gamma v M}{RT r}\right), \quad (8)$$

que es la ecuación de Kelvin.

### Problema 78

Un gas ideal diatómico ( $\gamma = 1,4$ ) experimenta un proceso cíclico reversible cuya representación en un diagrama  $p$ - $V$  (donde la presión se mide en atmósferas y el volumen en litros) es una circunferencia de radio 0,5 y centro en el punto de coordenadas (1, 1). Calcúlese el rendimiento del ciclo y compárese con el de un ciclo de Carnot que opere entre las mismas temperaturas extremas.

### Solución

El rendimiento del ciclo se calcula mediante el cociente entre el trabajo desarrollado y el calor absorbido durante su realización

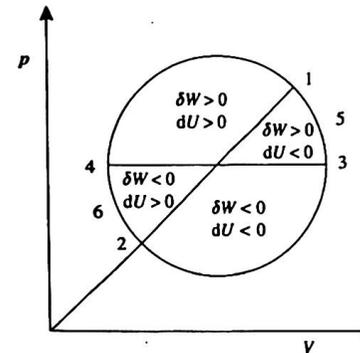
$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{abs}}}, \quad (1)$$

donde

$$W = \pi 0,5^2 = 0,785 \text{ atm} \cdot \text{L}. \quad (2)$$

Para calcular  $Q_{\text{abs}}$  es necesario conocer previamente los puntos del ciclo entre los que se absorbe calor. Llamemos 1 y 2 a aquellos que corresponden a valores extremos del producto  $pV$ , es decir, los de la intersección de la circunferencia con la bisectriz  $p = V$ , y sean 3 y 4 los puntos de volúmenes extremos. De la observación de la figura podemos asegurar que se absorbe calor desde un punto 6 situado entre 2 y 4, hasta otro 5 que se halla entre 1 y 3. Los puntos 5 y 6 vienen dados por la condición

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W = n c_v dT + p dV = \\ &= \frac{c_p}{R} p dV + \frac{c_v}{R} V dp = 0, \end{aligned} \quad (3)$$



donde se ha empleado la ecuación de Clapeyron para escribir

$$p dV + V dp = nR dT. \quad (4)$$

La condición (3) implica que

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}, \quad (5)$$

donde  $\gamma \equiv c_p/c_v$ .





Además, los puntos 5 y 6 verifican la ecuación de la circunferencia

$$(p - 1)^2 + (V - 1)^2 = 0,5^2, \quad (6)$$

de la que, por diferenciación, se deduce

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{V - 1}{p - 1}. \quad (7)$$

Eliminando  $dp/dV$  de las ecs. (5) y (7) resulta

$$\gamma \frac{p}{V} = \frac{V - 1}{p - 1} \quad (8)$$

o bien, por (6),

$$\gamma \frac{1 \pm \sqrt{0,25 - (V - 1)^2}}{V} = \pm \frac{V - 1}{\sqrt{0,25 - (V - 1)^2}}. \quad (9)$$

Haciendo uso del cambio de variable  $x = V - 1$  y operando la ec. (9) se transforma en

$$0,16x^4 - 0,8x^3 + 2,68x^2 + 0,7x - 0,3675 = 0, \quad (10)$$

cuyas dos únicas soluciones reales pueden obtenerse por iteración de Newton-Raphson, que se basa en la fórmula

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{F(x^{(k)})}{F'(x^{(k)})}, \quad (11)$$

donde  $F(x) \equiv 0,16x^4 - 0,8x^3 + 2,68x^2 + 0,7x - 0,3675$  y  $F'(x) = dF/dx$ . Como una de las dos soluciones reales está comprendida entre 0 y 1, utilizaremos como valor inicial  $x^{(1)} = 1$ . La tabla muestra los resultados parciales obtenidos y pone de manifiesto que la solución es  $x = 0,2690$ .



	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$
$x^{(k)}$	1,0000	0,4483	0,2917	0,2695	0,2690
$F(x^{(k)})$	2,3725	0,4193	0,0460	0,0010	$-6,8 \times 10^{-6}$
$F'(x^{(k)})$	4,3000	2,6782	2,0752	1,9827	1,9806
$F(x^{(k)})/F'(x^{(k)})$	0,5517	0,1566	0,0221	0,0005	$-3,4 \times 10^{-6}$

La otra solución está comprendida entre  $-1$  y  $0$ , deduciéndose para ella el valor  $x = -0,4756$ . Estas soluciones nos permiten obtener

$$V_5 = 1,269 \text{ L} \quad \text{y} \quad V_6 = 0,524 \text{ L}, \quad (12)$$

con lo que de (6) resultan

$$p_5 = 1,42 \text{ atm} \quad \text{y} \quad p_6 = 0,845 \text{ atm}. \quad (13)$$

Los valores  $p = 0,578 \text{ atm}$  para  $V = 1,269 \text{ L}$  y  $p = 1,150 \text{ atm}$  para  $V = 0,524 \text{ L}$  no son soluciones válidas según se deduce de la figura pues

$$p_3 = p_4 = 1 \text{ atm}, \quad V_3 = 1,5 \text{ L} \quad \text{y} \quad V_4 = 0,5 \text{ L}. \quad (14)$$

Calcularemos ahora el calor absorbido por el gas al pasar de 6 a 5. De acuerdo con (3) y (7) podemos escribir

$$\begin{aligned} Q_{\text{abs}} &= \int_6^5 \left( \frac{c_p}{R} p + \frac{c_v}{R} V \frac{dp}{dV} \right) dV = \\ &= \int_6^5 \left( \frac{c_p}{R} p - \frac{c_v}{R} V \frac{V-1}{p-1} \right) dV \end{aligned} \quad (15)$$

y despejando  $p$  de (6) resulta

$$\begin{aligned} Q_{\text{abs}} &= \int_6^4 \left[ \frac{c_p}{R} (1 - \sqrt{0,25 - (V-1)^2}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{c_v}{R} V \frac{V-1}{\sqrt{0,25 - (V-1)^2}} \right] dV + \end{aligned}$$

$$+ \int_4^5 \left[ \frac{c_p}{R} (1 - \sqrt{0,25 - (V-1)^2}) - \frac{c_v}{R} V \frac{V-1}{\sqrt{0,25 - (V-1)^2}} \right] dV. \quad (16)$$

Efectuando un cambio de variable e integrando por partes se deduce que

$$Q_{\text{abs}} = \left[ \frac{c_p}{R} V - \frac{c_v}{R} V \sqrt{0,25 - (V-1)^2} - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2} \arcsen \frac{V-1}{0,5} \right) + \frac{1}{4} \sin \left( 2 \arcsen \frac{V-1}{0,5} \right) \right]_{0,524}^{0,5} + \left[ \frac{c_p}{R} V + \frac{c_v}{R} V \sqrt{0,25 - (V-1)^2} + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2} \arcsen \frac{V-1}{0,5} \right) + \frac{1}{4} \sin \left( 2 \arcsen \frac{V-1}{0,5} \right) \right]_{0,5}^{1,269}. \quad (17)$$

Finalmente, considerando que, en virtud de la relación de Mayer,

$$\frac{c_p}{R} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad \text{y} \quad \frac{c_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1} \quad (18)$$

resulta

$$Q_{\text{abs}} = 14,020 \text{ atm} \cdot L + 19,404 \text{ atm} \cdot L = 33,424 \text{ atm} \cdot L. \quad (19)$$

De esta forma, las ecs. (1), (2) y (22) permiten deducir

$$\eta = 0,0205 = 2,05 \%. \quad (20)$$

Las temperaturas extremas del ciclo corresponden a los puntos 2 y 1, ya que en ellos el producto  $pV$  es extremo y, en virtud de la ecuación de Clapeyron,  $T$  también lo es. Como la ecuación de la bisectriz es  $p = V$ , al exigir esta condición en la ecuación de la circunferencia (6) se obtienen

$$p_1 = 1,354 \text{ atm} \quad , \quad V_1 = 1,354 \text{ L} \quad (21)$$

$$p_2 = 0,646 \text{ atm} \quad \text{y} \quad V_2 = 0,646 \text{ L}, \quad (22)$$

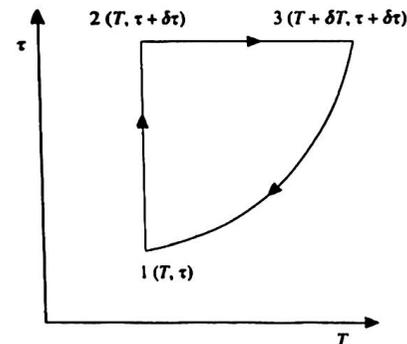
con lo que

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = 0,772 = 77,2 \%, \quad (23)$$

donde se ha empleado la ecuación de Clapeyron.

### Problema 79

Un alambre metálico, que posee una longitud  $L$  y sección  $A$  a la temperatura  $T$  y tensión  $\tau$ , se somete al ciclo infinitesimal de la figura:



- 1 → 2 tracción isoterma
- 2 → 3 dilatación a tracción constante
- 3 → 1 contracción adiabática.



Demuéstrese la siguiente relación entre los módulos de Young isoterma  $Y_T$  y adiabático  $Y_S$  del alambre

$$\frac{1}{Y_T} - \frac{1}{Y_S} = \frac{T\lambda_t^2}{\rho c_t}$$

donde  $\lambda_t$  es el coeficiente de dilatación lineal a tensión constante,  $c_t$  el calor específico a tensión constante y  $\rho$  la densidad del alambre.

### Solución

Si llamamos  $dL_T$ ,  $dL_t$  y  $dL_S$  a las variaciones de longitud que sufre el alambre en cada uno de los tres procesos, se verifica

$$dL_T + dL_t + dL_S = 0. \quad (1)$$

Del mismo modo, las variaciones de tensión y temperatura en estos procesos cumplen

$$d\tau_T + d\tau_t + d\tau_S = 0 \rightarrow d\tau_S = -d\tau_T \quad (2)$$

$$dT_T + dT_t + dT_S = 0 \rightarrow dT_S = -dT_T. \quad (3)$$

Utilizando las definiciones de  $Y_T$ ,  $Y_S$  y  $c_t$  y las ecs. (2) y (3), las variaciones de longitud pueden expresarse en la forma

$$dL_T = \frac{L}{AY_T} d\tau_T = -\frac{L}{AY_T} d\tau_S \quad (4)$$

$$dL_t = L\lambda_t dT_t = -L\lambda_t dT_S \quad (5)$$

$$dL_S = \frac{L}{AY_S} d\tau_S, \quad (6)$$

con lo que (1) se transforma en

$$\frac{1}{Y_T} - \frac{1}{Y_S} = -A\lambda_t \frac{dT_S}{d\tau_S} = -A\lambda_t \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_S. \quad (7)$$

Para evaluar la derivada parcial que aparece en (7), consideramos la entropía como una función de la temperatura y de la tensión del alambre y escribimos

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_t dT + \left( \frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_T d\tau = C_t \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_t d\tau, \quad (8)$$

donde se ha tenido en cuenta la definición de la capacidad calorífica a tensión constante,  $C_t$ , y se ha hecho uso de una relación de Maxwell.

Exigiendo ahora  $dS = 0$  en (8) resulta

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_S = -\frac{LT\lambda_t}{C_t}, \quad (9)$$

con lo cual la ec. (7) da lugar a

$$\frac{1}{Y_T} - \frac{1}{Y_S} = \frac{ALT\lambda_t^2}{C_t} = \frac{T\lambda_t^2}{\rho c_t}, \quad (10)$$

pues  $AL\rho = m$  es la masa del alambre y  $C_t/m = c_t$  su calor específico.



### Problema 80

En el modelo de Born para el estudio de la interacción ion-disolvente se considera que el ion está bien representado por una esfera cargada de radio  $r$ , mientras que el disolvente se identifica con un continuo cuya constante dieléctrica es  $\epsilon_r$ . De esta forma, la interacción ion-disolvente se supone de naturaleza puramente electrostática. El modelo de Born sugiere un proceso mental para el cálculo de la variación de entalpía libre asociada a la transferencia de un ion desde el vacío al disolvente a temperatura y presión constantes. Dicho proceso se basa en el siguiente ciclo termodinámico reversible:

- 1) la esfera cargada se considera en el vacío y se le



priva de su carga, 2) la esfera descargada se introduce en el continuo, 3) se restablece la carga de la esfera en su valor original, y 4) se transfiere la esfera desde el continuo al vacío. Estímese la variación de entalpía libre  $\Delta G_{i-d}$  para el proceso de transferencia de un ion desde el vacío al disolvente.

### Solución

Cuando un sistema termodinámico describe un ciclo reversible e isotermo, el trabajo total es nulo en virtud del primer y segundo principios de la Termodinámica. Por lo tanto,

$$\sum_{i=1}^4 W_i = 0. \quad (1)$$

Evaluemos, pues, los trabajos correspondientes a cada uno de los cuatro procesos que integran el ciclo que describe el sistema constituido por el ion, el campo eléctrico creado por éste y el disolvente.

1) Si denotamos por  $z$  el número de carga del ion y por  $e$  la carga eléctrica fundamental, la carga del ion es  $ze$ . La descarga del ion en el vacío proporciona un trabajo

$$W_1 = - \int_{ze}^0 \phi(q) dq, \quad (2)$$

donde el signo menos se introduce para satisfacer el criterio termodinámico de signos para el trabajo. En la ec. (2),  $\phi(q)$  es el potencial eléctrico sobre la superficie de una esfera de radio  $r$  y carga  $q$  en el vacío, de modo que este trabajo resulta

$$W_1 = - \int_{ze}^0 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} dq = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2}{r}, \quad (3)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío.

2) Este proceso no implica la realización de trabajo, pues, de acuerdo con el modelo de Born, la única interacción a considerar es la electrostática. En consecuencia,

$$W_2 = 0. \quad (4)$$

3) Para restablecer la carga de la esfera a su valor original cuando está inmersa en un continuo de constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , es necesario realizar un trabajo

$$\begin{aligned} W_3 &= - \int_0^{ze} \phi(q) dq = - \int_0^{ze} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q}{r} dq = \\ &= - \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{(ze)^2}{r}. \end{aligned} \quad (5)$$

4) Teniendo en cuenta que en un proceso reversible que tiene lugar a temperatura y presión constantes el trabajo neto realizado sobre el sistema coincide con el incremento de entalpía libre del mismo, resulta

$$-W_4 = \Delta G_{i-d}. \quad (6)$$

De la consideración de las ecs. (1)-(6), se deduce que

$$\Delta G_{i-d} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right). \quad (7)$$

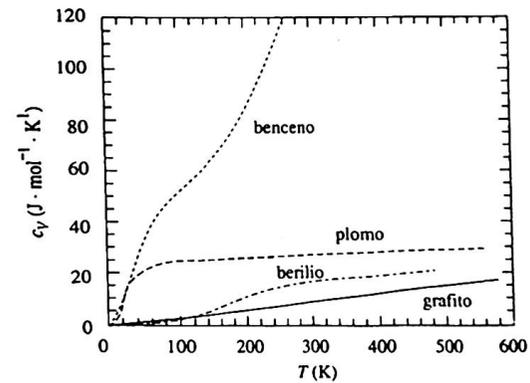
Ahora bien, para cualquier medio material,  $\epsilon_r > 1$  (para el agua  $\epsilon_r = 80$ ), con lo cual siempre se tiene que  $\Delta G_{i-d} < 0$ , es decir, los iones son más estables en el seno de un disolvente que en el vacío, debiendo entenderse esta afirmación en el sentido de que prefieren participar en interacciones con el disolvente a permanecer en el vacío.



Problema 81

El cero absoluto es inaccesible, pero ¿cuándo podemos considerar que estamos cerca del mismo? ¿A 10 K? ¿A 1 K? ¿A 1 mK?

Sabemos por los problemas 3 y 71 que si definiésemos una escala logarítmica de temperaturas, 0 K sería equivalente a  $-\infty$  grados en la escala logarítmica y siempre consideraríamos que estamos lejos de dicho valor infinito. Ciertamente, para decir si estamos cerca o lejos del cero absoluto, debemos pen-





sar más en términos físicos y estudiar una propiedad física en función de una variable adimensional que incorpore la temperatura.

Por ejemplo, el calor molar a volumen constante de los metales a temperatura ambiente es del orden de  $3R$  (ley de Dulong-Petit) y el tercer principio exige que esta magnitud tienda a cero cuando  $T \rightarrow 0$  K. Lo que evidentemente no dice este principio es si debe comenzar a tender a cero a 10 K, 1 K o 1 mK. De hecho, distintas sustancias presentan curvas  $c(T)$  distintas, como se muestra en la figura anterior. Estas curvas se analizan, sin embargo, más fácilmente en la forma (véase el problema 35)\*

$$c_v = 3R \left[ 4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right],$$

donde

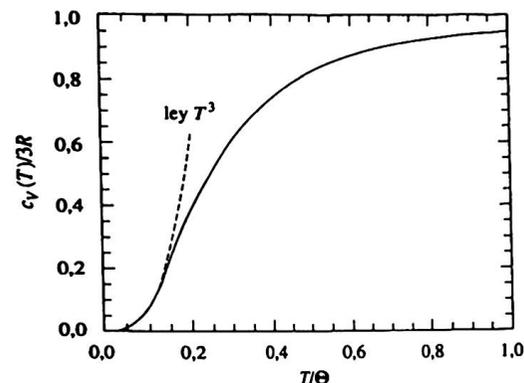
$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

es la función de Debye y  $\Theta$  es la temperatura de Debye, cuyo valor para las sustancias anteriores es  $\Theta_{\text{benceno}} = 150$  K,  $\Theta_{\text{grafito}} = 1.860$  K,  $\Theta_{\text{berilio}} = 1.160$  K y  $\Theta_{\text{plomo}} = 96$  K. A bajas temperaturas  $T \ll \Theta$ , el calor molar a volumen constante sigue la ley  $T^3$  de Debye

$$c_v \approx \frac{12\pi^4 R}{5} \frac{T^3}{\Theta^3}$$

A partir de la gráfica siguiente discútase qué temperatura podría considerarse «próxima» al cero absoluto para las sustancias anteriores.

\* En el caso del benceno, el coeficiente de esta ecuación no es  $3R$  sino  $6R$ .



### Solución

Dado que  $c_v(T)$  sigue la ley  $T^3$  de Debye cuando  $T \ll \Theta$ , podríamos pensar en términos cuantitativos que estamos cerca del cero absoluto si la ley  $T^3$  se sigue con un error menor del 1%. La gráfica de  $c_v/3R$  en función de  $T/\Theta$  muestra que esto ocurre aproximadamente cuando  $T/\Theta \approx 0,1$ . Diríamos entonces que  $T$  es «próxima» al cero absoluto a 15 K en el caso del benceno, 186 K en el caso del grafito, 116 K en el caso del berilio y 9,6 K en el caso del plomo\*.

De forma similar analizaríamos otros sistemas (gases de electrones, sistemas de spines...) definiendo variables adimensionales (como  $kT/\epsilon_F$  en el caso del gas de electrones, siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $\epsilon_F$  la energía de Fermi) y viendo la dependencia funcional de la capacidad calorífica en dicha variable adimensional. (Véanse, por ejemplo, los problemas 82-86.)

Cabe decir, no obstante, que el criterio anterior para definir la proximidad a 0 K tampoco es completamente

\* El grafito no sigue la ley  $T^3$  de Debye porque su estructura cristalina está formada por capas bidimensionales superpuestas. Resulta entonces una ley  $T^2$ . Del mismo modo, Se y Te forman cristales por disposición paralela de cadenas (monodimensionales) y siguen una ley  $T$  a bajas temperaturas.

**Problema 82**

satisfactorio, pues se basa en la Física que conocemos y en las leyes límite de esta Física a bajas temperaturas. Nada nos dice, sin embargo, que no podamos encontrar otros fenómenos nuevos no recogidos en nuestras curvas teóricas  $c_v(T)$  cuando vamos a temperaturas más bajas. Tal fue el caso, por ejemplo, de la superconductividad. De hecho, los datos del calor molar del plomo corresponden al estado normal, pero el plomo puede encontrarse también en estado superconductor por debajo de los 7 K.

La entropía de un sistema de  $N$  osciladores armónicos cuánticos de frecuencia angular  $\omega$  está dada por la expresión

$$S = Nk \left[ \left( \frac{U}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{U}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{U}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{U}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \right],$$

donde

$$U = N\hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right)$$

es la energía interna del sistema,  $h$  la constante reducida de Planck y  $k$  la constante de Boltzmann.

a) Demuéstrese que la entropía de este sistema verifica el tercer principio de la Termodinámica.

b) Calcúlese la capacidad calorífica a volumen constante y hállese su valor límite cuando  $T \rightarrow 0$  K.

**Solución**

a) Cuando  $T \rightarrow 0$  K la energía del sistema vale

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} U = U_0 = \frac{N\hbar\omega}{2}. \quad (1)$$

En términos de  $U_0$ , la entropía se puede expresar así

$$S = Nk \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} + 1 \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} + 1 \right) \right] - \frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right) \right] \right\} \quad (2)$$

y cuando  $T \rightarrow 0$  K resulta

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S &= Nk \lim_{U \rightarrow U_0} \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right) \right] \right\} = \\ &= -Nk \lim_{U \rightarrow U_0} \left\{ \frac{\ln \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right) \right]}{1/\frac{1}{2} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right)} \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Como el límite de la expresión anterior es del tipo  $\infty/\infty$ , la aplicación de la regla de L'Hôpital conduce a

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = \frac{Nk}{2} \lim_{U \rightarrow U_0} \left( \frac{U}{U_0} - 1 \right) = 0, \quad (4)$$

es decir, la entropía cumple el tercer principio de la Termodinámica.

b) La entropía de este sistema no presenta dependencia con el volumen, de modo que

$$C_v = \frac{dU}{dT} = N\hbar\omega \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{kT^2} \right) e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \quad (5)$$

y en el límite  $T \rightarrow 0$  K resulta

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} C_v = \frac{N\hbar^2\omega^2}{k} \lim_{1/T \rightarrow \infty} \frac{(1/T)^2}{e^{\hbar\omega/kT}}. \quad (6)$$



Dado que este límite también es del tipo  $\infty/\infty$ , aplicaremos de nuevo la regla de L'Hôpital sobre la variable  $1/T$ , resultando

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} C_V = \frac{N\hbar^2\omega^2}{k} \lim_{1/T \rightarrow \infty} \frac{2(1/T)}{\frac{\hbar\omega}{k} e^{\hbar\omega/kT}} = 0. \quad (7)$$

Por lo tanto, la expresión de  $C_V$  también es consistente con el tercer principio.

### Problema 83

El potencial de Helmholtz de un sistema de  $N$  spines dispuestos sobre un anillo de longitud  $L$  es

$$F = -NkT \ln(e^{J/kT} + e^{-J/kT}),$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $J$  es la energía de interacción entre spines (que no depende de  $T$ ).

a) Hállese la entropía del sistema y calcúlense sus valores límites a temperaturas muy altas y cuando  $T$  tiende a 0 K.

b) Obténganse las expresiones de la energía interna y de la capacidad calorífica a  $L$  constante  $C_L$ . Representese  $C_L/kN$  frente a  $kT/J$  y calcúlese su límite cuando  $T$  tiende a 0 K.

### Solución

a) Dado que el sistema está bien determinado por las variables temperatura y longitud, que son variables naturales del potencial de Helmholtz, su entropía puede determinarse a partir de la expresión

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_L. \quad (1)$$

En efecto, teniendo en cuenta que  $J$  no depende de  $T$ , resulta

$$S = Nk \left[ \ln(e^{J/kT} + e^{-J/kT}) - \frac{J}{kT} \frac{e^{J/kT} - e^{-J/kT}}{e^{J/kT} + e^{-J/kT}} \right]. \quad (2)$$

Cuando  $kT/J \gg 1$  (límite de altas temperaturas) la ec. (2) se reduce a

$$S = Nk \ln 2. \quad (3)$$

Cuando  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ , resulta

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = Nk \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left( \frac{J}{kT} - \frac{J}{kT} \right) = 0 \quad (4)$$

y el sistema verifica el tercer principio de la Termodinámica.

b) La energía interna se obtiene a partir de la definición de  $F$  como

$$U = F + TS = -NJ \frac{e^{J/kT} - e^{-J/kT}}{e^{J/kT} + e^{-J/kT}}. \quad (5)$$

Así, la capacidad calorífica a  $L$  constante es

$$C_L = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_L = Nk \left( \frac{2J/kT}{e^{J/kT} + e^{-J/kT}} \right)^2, \quad (6)$$

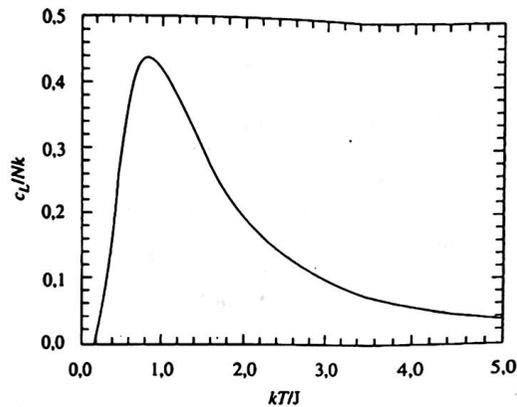
cuya representación aparece en la figura.

Obsérvese que en el cero absoluto se cumple

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} C_L = \frac{2NJ^2}{k} \lim_{1/T \rightarrow \infty} \frac{(1/T)^2}{e^{2J/kT}} = 0 \quad (7)$$

tal y como cabía esperar.





### Problema 84

El potencial de Helmholtz de un gas de  $N$  electrones (gas de Fermi) a la temperatura  $T$  es

$$F = NkT \left[ \eta - \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \right],$$

donde  $\eta \equiv \mu/kT$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $\mu$  el potencial químico. Este último viene dado en función de la temperatura  $T$  y el volumen  $V$  por

$$F_{1/2}(\eta) = \lambda^3 \frac{N}{V},$$

siendo  $\lambda \equiv h/\sqrt{2\pi mkT}$  la longitud de onda térmica asociada a los electrones y  $m$  la masa del electrón. En estas expresiones

$$F_j(\eta) \equiv \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j dx}{e^{x-\eta} + 1}$$

es la integral de Fermi de orden  $j$ .



a) Sabiendo que cuando  $\mu \gg 1$ ,

$$F_j(\eta) \approx \frac{\eta^{j+1}}{(j+1)!} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6\eta^2} (j+1)j + \dots \right],$$

hállese la dependencia del potencial químico con  $T$  a bajas temperaturas. (Introdúzcase la energía de Fermi  $\epsilon_F$  como el límite de  $\mu$  cuando  $T \rightarrow 0$  K.)

b) Obténgase la expresión de la entropía del sistema y verifíquese que satisface el tercer principio.

### Solución

a) A bajas temperaturas ( $\eta \gg 1$ ) la ecuación que nos da implícitamente el potencial químico  $\mu$  en función de  $T$  y  $V$  se reduce a

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = F_{1/2}(\eta) \approx \frac{\eta^{3/2}}{(3/2)!} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8\eta^2} + \dots \right). \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que  $\eta \equiv \mu/kT$  y despejando  $\mu$  se obtiene

$$\begin{aligned} \mu &\approx \frac{kT\lambda^2 \left[ \frac{3}{2} ! \frac{N}{V} \right]^{2/3}}{\left( 1 + \frac{\pi^2}{8\eta^2} + \dots \right)^{2/3}} \approx \\ &\approx kT\lambda^2 \left[ \frac{3}{2} ! \frac{N}{V} \right]^{2/3} \left( 1 - \frac{\pi^2}{12\eta^2} + \dots \right). \quad (2) \end{aligned}$$

Cuando  $T \rightarrow 0$  K, la energía de Fermi es

$$\epsilon_F \equiv \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \mu = kT\lambda^2 \left[ \frac{3}{2} ! \frac{N}{V} \right]^{2/3}, \quad (3)$$



así que la ec. (2) queda en la forma

$$\mu \approx \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12\eta^2} + \dots \right) \approx \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{12\varepsilon_F^2} + \dots \right), \quad (4)$$

donde se ha tomado en consideración que  $\eta \approx \varepsilon_F/KT$ .

b) Como

$$dF = -SdT - p dV \quad (5)$$

la entropía se puede obtener a partir de la expresión

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (6)$$

resultando

$$S = -Nk \left[ \eta - \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \right] - NkT \left[ 1 - \frac{F_{1/2}(\eta)F_{1/2}(\eta) - F_{3/2}(\eta)F_{-1/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)^2} \right] \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_V, \quad (7)$$

donde se ha hecho uso de la expresión

$$\begin{aligned} \frac{dF_j(\eta)}{d\eta} &= \frac{d}{d\eta} \left( \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j dx}{e^{x-\eta} + 1} \right) = \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j e^{x-\eta} dx}{(e^{x-\eta} + 1)^2} = \\ &= -\frac{1}{j!} \left[ \frac{x^j}{e^{x-\eta} + 1} \right]_0^\infty + \frac{1}{(j-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{j-1} dx}{e^{x-\eta} + 1} = \\ &= F_{j-1}(\eta). \end{aligned} \quad (8)$$

La derivada  $(\partial \eta / \partial T)_V$  se obtiene a partir de (1) y (8) como

$$-\frac{3}{2} \frac{1}{T} \lambda^3 \frac{N}{V} = F_{-1/2}(\eta) \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_V, \quad (9)$$

pues  $\lambda \equiv h/\sqrt{2\pi mkT}$ . De (9) resulta

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_V = -\frac{3}{2T} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)}, \quad (10)$$

con lo que la entropía (7) queda

$$S = -Nk\eta + \frac{5}{2} Nk \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}. \quad (11)$$

El límite de la ec. (11) cuando  $T \rightarrow 0$  K vale

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S &= Nk \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left[ -\eta + \frac{5}{2} \frac{\eta^{5/2} / \frac{5}{2}!}{\eta^{3/2} / \frac{3}{2}!} \right] = \\ &= Nk \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} (-\eta + \eta) = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

así que la entropía del gas de Fermi satisface el tercer principio.



**Problema 85**

a) Haciendo uso de la expresión del potencial de Helmholtz del problema anterior, demuéstrese que la ecuación de estado del gas de electrones es

$$p = \frac{NkT}{V} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}.$$

b) Hállense las expresiones de los coeficientes de compresibilidad isoterma  $\kappa_T$  y de dilatación isobara  $\alpha_p$  y verifíquese que

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \kappa_T = \frac{3}{5} \frac{1}{\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} p} \quad \text{y} \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \alpha_p = 0.$$

**Solución**

c) Compruébese que

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0.$$

d) Demuéstrese que

$$\lim_{T \rightarrow 0K} C_V = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{T \rightarrow 0K} C_V = 0.$$

a) La ecuación de estado puede obtenerse como

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

o bien

$$p = \frac{G - F}{V} = \frac{N\mu - F}{V}, \quad (2)$$

siendo  $\mu = KT\eta$  el potencial químico del gas. Cualquiera de estos dos procedimientos da como resultado

$$p = \frac{NkT}{V} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}. \quad (3)$$

b) La compresibilidad isoterma se define como

$$\kappa_T \equiv - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (4)$$

de modo que, derivando implícitamente (3) respecto a  $p$  a  $T$  constante, resulta

$$1 = \frac{NkT}{V} \kappa_T \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} -$$

$$- NkT \kappa_T \left[ \frac{F_{1/2}(\eta)F_{1/2}(\eta) - F_{3/2}(\eta)F_{-1/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)^2} \right] \left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_T. \quad (5)$$

La derivada  $(\partial \eta / \partial V)_T$  se obtiene a partir de la ec. (1) del problema anterior como

$$- \lambda^3 \frac{N}{V^2} = F_{-1/2}(\eta) \left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_T, \quad (6)$$

es decir,

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{V} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)}, \quad (7)$$

con lo que de (5) se deduce

$$\kappa_T = \frac{V}{NkT} \frac{F_{-1/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}. \quad (8)$$

Si en la ec. (8) tomamos límites cuando  $T \rightarrow 0$  K, resulta

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0K} \kappa_T &= \lim_{T \rightarrow 0K} \left[ \frac{V}{NkT} \frac{\eta^{1/2} / \frac{1}{2}!}{\eta^{3/2} / \frac{3}{2}!} \right] = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{V}{NkT} \frac{3}{2\eta} \right) = \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{3}{2} \frac{V}{N\mu} \right) = \frac{3}{2} \frac{V}{N\epsilon_F}. \quad (9) \end{aligned}$$

Por otra parte, de la ec. (3) se deduce

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0K} p &= \lim_{T \rightarrow 0K} \left[ \frac{NkT}{V} \frac{\eta^{5/2} / \frac{5}{2}!}{\eta^{3/2} / \frac{3}{2}!} \right] = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{NkT}{V} \frac{2\eta}{5} \right) = \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{2}{5} \frac{N\mu}{V} \right) = \frac{2}{5} \frac{N\epsilon_F}{V}. \quad (10) \end{aligned}$$



con lo que

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \kappa_T = \frac{3}{5} \frac{1}{\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} p} \quad (11)$$

En cuanto al coeficiente de dilatación isobara

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \kappa_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (12)$$

teniendo en cuenta que, por (3),

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk F_{3/2}(\eta)}{V F_{1/2}(\eta)} + \frac{NkT F_{1/2}(\eta)F_{1/2}(\eta) - F_{3/2}(\eta)F_{-1/2}(\eta)}{V F_{1/2}(\eta)} \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_V \quad (13)$$

y estando dada la derivada  $(\partial \eta / \partial T)_V$  por la ec. (10) del problema anterior,

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_V = - \frac{3}{2T} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)}, \quad (14)$$

resulta

$$\alpha_p = \frac{Nk\kappa_T}{V} \left[ \frac{5}{2} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \frac{3}{2} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)} \right], \quad (15)$$

cuyo límite cuando  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  es

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \alpha_p = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \frac{Nk\kappa_T}{V} (\eta - \eta) = 0. \quad (16)$$

c) Considerando la ec. (12) y haciendo uso de una relación de Maxwell, resulta

$$\alpha_p = \kappa_T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (17)$$

y así

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = 0. \quad (18)$$

De igual modo, utilizando otra relación de Maxwell, se obtiene

$$\alpha_p = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (19)$$

y

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} (-\alpha_p V) = 0. \quad (20)$$

d) La energía interna del gas de electrones se calcula fácilmente como

$$U = F + TS, \quad (21)$$

ya que la expresión de  $F$  figura en el enunciado del problema anterior y  $S$  está dada por la ec. (11) del mismo problema. El resultado es

$$U = \frac{3}{2} NKT \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \quad (22)$$

o bien, por (3),

$$U = \frac{3}{2} pV. \quad (23)$$

La capacidad calorífica a volumen constante vale

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} V \frac{\alpha_p}{\kappa_T}, \quad (24)$$

donde se ha tenido en cuenta la ec. (12). Si ahora empleamos (15) resulta

$$C_V = \frac{3}{2} NK \left[ \frac{5}{2} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \frac{3}{2} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)} \right]. \quad (25)$$





Además,

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} p V \alpha_p = \frac{5}{3} p \kappa_T C_V, \quad (26)$$

pues

$$H = U + pV = \frac{5}{2} pV. \quad (27)$$

A bajas temperaturas se satisface (11) y también

$$\begin{aligned} \frac{5}{2} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \frac{3}{2} \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)} &\approx \eta \left( 1 + \frac{\pi^2}{2\eta^2} + \dots \right) - \\ &- \eta \left( 1 + \frac{\pi^2}{6\eta^2} + \dots \right) \approx \frac{\pi^2}{3\eta}, \end{aligned} \quad (28)$$

con lo cual

$$C_p \approx C_V \approx \frac{3}{2} Nk \frac{\pi^2}{3\eta} = \frac{\pi^2 Nk^2 T}{2\mu} \approx \frac{\pi^2 Nk^2 T}{2\varepsilon_F} \quad (29)$$

y se concluye que

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} C_p = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} C_V = 0. \quad (30)$$

### Problema 86

En una aleación metálica sólida de dos elementos X e Y las posiciones de éstos vienen determinadas por sus interacciones. Si la interacción X-Y es atractiva, la aleación suele adoptar una fase ordenada en la que todos los primeros vecinos (es decir, los vecinos más próximos) de un átomo X son del tipo Y, y viceversa. Por el contrario, si la interacción X-Y es repulsiva o débilmente atractiva, se forman regiones donde sólo hay átomos X y otras donde sólo

hay átomos Y. Ahora bien, esta fase ordenada que adopta la aleación cuando la interacción X-Y es atractiva, aunque es favorable desde el punto de vista energético, es desfavorable desde el punto de vista entrópico y puede ser inestable a temperaturas elevadas (transición de fase orden-desorden).

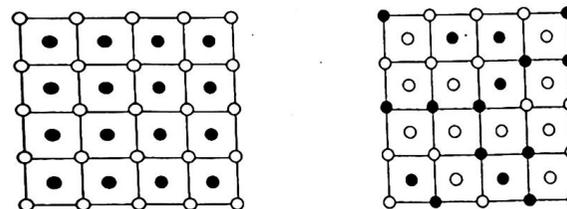
Introduciendo un parámetro de orden  $\omega$  relacionado con la probabilidad de que los primeros vecinos sean de tipo distinto al átomo central ( $\omega = 0$  en la fase desordenada y  $\omega = 1$  en la ordenada), la energía interna molar y la entropía molar del sistema se pueden expresar como

$$u = u_0 - a\omega^2$$

$$s = s_0 - R[(1 + \omega) \ln(1 + \omega) + (1 - \omega) \ln(1 - \omega)],$$

donde  $u_0$  y  $a$  son constantes características de la aleación y  $s_0 = 2R \ln 2$ .

a) Obténgase el parámetro de orden,  $\omega_e$ , correspondiente al estado de equilibrio de la aleación a una temperatura  $T$  y volumen  $V$  dados. Representese  $\omega_e$  frente a  $T/T_c$ , siendo  $T_c$  la temperatura a la cual  $\omega_e$  se anula y tiene lugar la transición orden-desorden.



b) Si  $f$  es el potencial de Helmholtz molar del sistema, representese  $(f - u_0)/a$  en función de  $T/T_c$  para las fases ordenada y desordenada.

c) Calcúlese el calor molar a volumen constante  $c_V$  y representese  $c_V/R$  frente a  $T/T_c$ .



  
**Solución**

a) A temperatura y volumen constantes, el estado de equilibrio del sistema queda determinado por la condición de mínimo del potencial de Helmholtz. Teniendo en cuenta que, por definición,

$$f = u - Ts, \quad (1)$$

de las expresiones del enunciado se deduce

$$f = u_0 - a\omega^2 - T\{s_0 - R[(1 + \omega)\ln(1 + \omega) + (1 - \omega)\ln(1 - \omega)]\}. \quad (2)$$

Así, el valor del parámetro de orden correspondiente al estado de equilibrio de la aleación,  $\omega_e$ , resulta de la condición  $df = 0$  que, considerando la ec. (2), se traduce en

$$-2a\omega_e + RT \ln \frac{1 + \omega_e}{1 - \omega_e} = 0 \quad (3)$$

o bien

$$\omega_e = \frac{RT}{2a} \ln \frac{1 + \omega_e}{1 - \omega_e}. \quad (4)$$

La temperatura crítica  $T_c$  que marca la transición orden-desorden corresponde al valor  $\omega_e = 0$  en (4). Para obtenerla debemos desarrollar en serie el logaritmo alrededor de  $\omega_e = 0$ , con lo que

$$\omega_e \approx \frac{RT_c}{2a} 2\omega_e = \frac{RT_c}{a} \omega_e \quad (\omega_e \ll 1) \quad (5)$$

y concluimos que

$$T_c = \frac{a}{R}. \quad (6)$$

Para resolver la ec. (4) y obtener  $\omega_e$  en función de  $T$ , lo más conveniente es reescribirla despejando  $\omega_e$  del ar-

gumento del logaritmo, con lo que queda otra ecuación trascendente que involucra una tangente hiperbólica

$$\omega_e = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e a}{RT} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e T_c}{T} \right), \quad (7)$$

cuya solución puede conseguirse fácilmente haciendo uso de un método numérico iterativo. Para un valor de  $T/T_c$  cualquiera en el rango  $0 \leq T/T_c \leq 1$ , estimamos un valor de  $\omega_e$  y lo sustituimos en la parte derecha de (7) para obtener una nueva (y mejor) estimación de  $\omega_e$ . Por ejemplo, para  $T/T_c = 0,5$  y una primera estimación  $\omega_e^{(1)} = 0,5$ , se obtiene

$$\omega_e^{(2)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(1)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,5}{0,5} \right) = 0,7616.$$

Las siguientes estimaciones de  $\omega_e$  se obtienen análogamente como

$$\omega_e^{(3)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(2)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,7616}{0,5} \right) = 0,9093$$

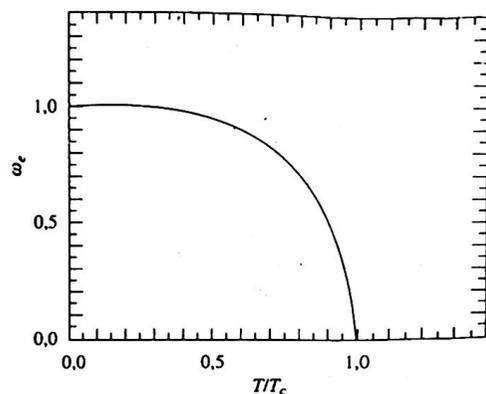
$$\omega_e^{(4)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(3)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,9093}{0,5} \right) = 0,9487$$

$$\omega_e^{(5)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(4)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,9487}{0,5} \right) = 0,9560$$

$$\omega_e^{(6)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(5)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,9560}{0,5} \right) = 0,9573$$

$$\omega_e^{(7)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(6)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,9573}{0,5} \right) = 0,9575$$

$$\omega_e^{(8)} = \operatorname{tgh} \left( \frac{\omega_e^{(7)} T_c}{T} \right) = \operatorname{tgh} \left( \frac{0,9575}{0,5} \right) = 0,9575.$$



Al repetirse el valor de  $\omega_e$  (dentro de las cuatro cifras significativas que estamos observando), podemos dar por concluido el proceso iterativo. Procediendo de modo análogo se obtiene la tabla adjunta que se ha representado en la figura. Evidentemente,  $\omega_e = 0$  para  $T \geq T_c$ .

$T/T_c$	$\omega_e$	$T/T_c$	$\omega_e$
0,00	1,0000	0,80	0,7104
0,20	0,9999	0,90	0,5254
0,50	0,9575	0,95	0,3794
0,60	0,9073	0,99	0,1728
0,70	0,8286	1,00	0,0000

b) Teniendo en cuenta las expresiones (2) y (6), resulta

$$\frac{f - u_0}{a} = -\omega^2 - \frac{T}{T_c} \{2 \ln 2 - [(1 + \omega) \ln(1 + \omega) + (1 - \omega) \ln(1 - \omega)]\}, \quad (8)$$

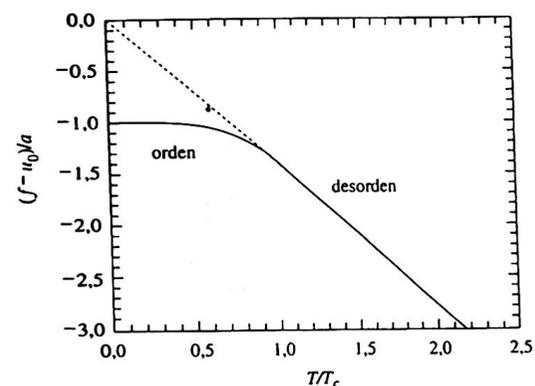
que puede emplearse para calcular  $(f - u_0)/a$  en la fase ordenada (estados de equilibrio) a una temperatura  $T$ , sin más que sustituir  $\omega$  por el valor de equilibrio  $\omega_e$  correspondiente a esa temperatura. Igualmente, la ec. (8)

permite obtener los valores de  $(f - u_0)/a$  en la fase desordenada ( $\omega = 0$ ), resultando

$$\left(\frac{f - u_0}{a}\right)_{\omega=0} = -2 \ln 2 \frac{T}{T_c}. \quad (9)$$

Obsérvese que estos valores de la fase desordenada sólo corresponden a estados de equilibrio si  $T > T_c$ .

La figura muestra los valores de  $(f - u_0)/a$  en las fases ordenada y desordenada en función de  $T/T_c$ . La línea de trazo discontinuo son los estados de no equilibrio ( $0 \leq T/T_c \leq 1$ ) de la fase desordenada y, evidentemente, está situada por encima de la curva correspondiente a los estados de equilibrio en este rango de temperatura (fase ordenada).



c) El calor molar a volumen constante viene dado por

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \frac{ds}{d\omega_e} \frac{d\omega_e}{dT}, \quad (10)$$

donde en el miembro de la derecha se han suprimido los subíndices que denotan volumen constante porque las expresiones del enunciado ya aplican a dicha situación.



Derivando la expresión  $s(\omega)$  del enunciado, habiendo sustituido previamente  $\omega$  por  $\omega_e$ , resulta

$$\frac{ds}{d\omega_e} = -R \ln \frac{1 + \omega_e}{1 - \omega_e} = -\frac{2RT_c}{T} \omega_e, \quad (11)$$

donde también se han tenido en cuenta las ecs. (3) y (6). Análogamente, a partir de la expresión  $\omega_e(T)$  dada por (7), se obtiene

$$\frac{d\omega_e}{dT} = \left[ 1 - \operatorname{tgh}^2 \left( \frac{\omega_e T_c}{T} \right) \right] \left( \frac{T_c}{T} \frac{d\omega_e}{dT} - \frac{T_c}{T^2} \omega_e \right), \quad (12)$$

deduciéndose finalmente que

$$\frac{d\omega_e}{dT} = -\frac{(1 - \omega_e^2) \frac{T_c}{T^2} \omega_e}{1 - (1 - \omega_e^2) \frac{T_c}{T}}. \quad (13)$$

La expresión de  $c_V$  queda entonces

$$c_V = 2R \frac{(1 - \omega_e^2) \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 \omega_e^2}{1 - (1 - \omega_e^2) \frac{T_c}{T}}. \quad (14)$$

Como para  $T \rightarrow T_c$ ,  $\omega_e \rightarrow 0$ , resulta

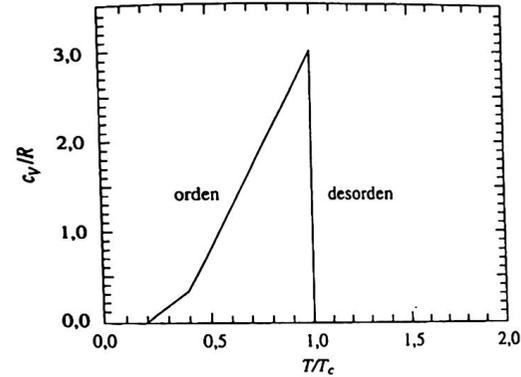
$$c_V \approx \frac{2R\omega_e^2}{1 - (1 - \omega_e^2) \frac{T_c}{T}} \quad (15)$$

y, teniendo en cuenta la ec. (7), se obtiene

$$c_V \approx \frac{2R\omega_e^2}{1 - \frac{1 - \omega_e^2}{\omega_e} \operatorname{arctgh} \omega_e}$$

$$\approx \frac{2R\omega_e^2}{1 - \frac{1 - \omega_e^2}{\omega_e} \left( \omega_e + \frac{\omega_e^3}{3} \right)} \approx \frac{2R\omega_e^2}{\frac{2}{3} \omega_e^2} \approx 3R. \quad (16)$$

Para  $T > T_c$ ,  $\omega_e = 0$  y  $c_V = 0$ . En la figura se ha representado  $c_V/R$  en función de  $T/T_c$ .



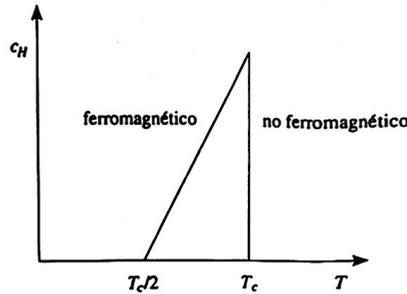
### Problema 87

La gráfica muestra una representación esquemática de la variación con la temperatura del calor molar de un sólido ferromagnético formado por átomos de spin  $1/2$ . Por encima de la temperatura crítica de transición  $T_c$ , el sólido presenta un comportamiento no ferromagnético en el que los dos estados de spin atómico son igualmente probables y la entropía molar es

$$s_0 = R \ln 2 \quad (T \geq T_c).$$

Determinese el valor máximo de  $c_H(T)$ .





### Solución

a) El segundo y tercer principios nos permiten expresar la entropía molar del sistema a la temperatura  $T_c$  como

$$s(T_c) - s(0) = \int_0^{T_c} \frac{c_H(T)}{T} dT, \quad (1)$$

donde

$$s(0) = 0. \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que  $c_H = 0$  si  $0 \leq T \leq T_c/2$  y que el calor de la transición es nulo (cambio de fase de segundo orden) podemos escribir

$$s(T_c) = \int_0^{T_c} \frac{c_H(T)}{T} dT = \int_{T_c/2}^{T_c} \frac{c_H(T)}{T} dT, \quad (3)$$

donde

$$c_H(T) = c_{H,max} \left( \frac{2T}{T_c} - 1 \right), \quad (4)$$

ya que en el intervalo  $T_c/2 \leq T \leq T_c$  la variación de  $c_H(T)$  con  $T$  es lineal, y siendo  $c_{H,max}$  el valor máximo de  $c_H(T)$ . Así,

$$s(T_c) = c_{H,max} \int_{T_c/2}^{T_c} \left( \frac{2}{T_c} - \frac{1}{T} \right) dT = c_{H,max} (1 - \ln 2). \quad (5)$$

Como el enunciado nos indica que

$$s(T_c) = s_0 = R \ln 2 \quad (6)$$

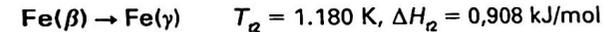
resulta

$$c_{H,max} = \frac{R \ln 2}{1 - \ln 2} = 18,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (7)$$



### Problema 88

Calcúlese la entropía absoluta del hierro líquido Fe(l) a 300 K a partir de los siguientes datos para las temperaturas y entalpías de transición entre las diversas formas alotrópicas del hierro sólido y de la transición de Fe( $\delta$ ) a Fe(l), así como de sus calores específicos a presión constante:



$$c_{p,z} = (90T + 0,349T^3) \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad 0 \text{ K} < T \leq 10 \text{ K}$$

$T(\text{K})$	10	15	20	25	30	40	50	60
$c_{p,z} (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0,00125	0,00249	0,0045	0,0075	0,0124	0,029	0,055	0,087
$T(\text{K})$	70	80	90	100	123,15	173,15	223,15	273,15
$c_{p,z} (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0,121	0,154	0,186	0,216	0,281	0,356	0,406	0,440

$$c_{p,z} = \left( 0,252 + 0,532 \times 10^{-3} T + \frac{3,22 \times 10^3}{T^2} \right) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$273,15 \text{ K} < T < 1.033 \text{ K}$$

$$c_{p,\beta} = 0,779 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad 1.033 \text{ K} < T < 1.180 \text{ K}$$



$$c_{p,\gamma} = (0,363 + 0,225 \times 10^{-3}T) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad 1.180 \text{ K} < T < 1.673 \text{ K}$$

$$c_{p,\delta} = 0,772 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad 1.673 \text{ K} < T < 1.808 \text{ K}$$

$$c_{p,l} = 0,749 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad 1.808 \text{ K} < T < 3.008 \text{ K}$$

$$M = 55,847 \text{ g/mol.}$$

### Solución

Dado que la entropía absoluta del Fe( $\alpha$ ) a 0 K es nula por el tercer principio, la entropía (específica) absoluta del hierro líquido a 3.000 K puede calcularse como suma de las variaciones de entropía por calentamiento y las variaciones de entropía en las transiciones de fase

$$S = M \left( \int_0^{T_{i1}} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT + \frac{\Delta H_{i1}}{T_{i1}} + \int_{T_{i1}}^{T_{i2}} \frac{c_{p,\beta}}{T} dT + \frac{\Delta H_{i2}}{T_{i2}} + \int_{T_{i2}}^{T_{i3}} \frac{c_{p,\gamma}}{T} dT + \frac{\Delta H_{i3}}{T_{i3}} + \int_{T_{i3}}^{T_{i4}} \frac{c_{p,\delta}}{T} dT + \frac{\Delta H_{i4}}{T_{i4}} + \int_{T_{i4}}^{3.000 \text{ K}} \frac{c_{p,l}}{T} dT \right). \quad (1)$$

Todos los términos que aparecen en (1) pueden evaluarse fácilmente, a excepción del primero, que debe descomponerse a su vez como

$$\int_0^{T_{i1}} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT = \int_0^{10 \text{ K}} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT + \int_{10 \text{ K}}^{273,15 \text{ K}} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT + \int_{273,15 \text{ K}}^{T_{i1}} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT. \quad (2)$$

La primera y la tercera integral se calculan mediante integración analítica de las expresiones de  $c_{p,\alpha}$  que figu-



ran en el enunciado para cada uno de estos rangos de temperaturas. La segunda, sin embargo, debe calcularse mediante integración numérica. Dado que las temperaturas de la tabla del enunciado no están igualmente espaciadas, lo más sencillo es realizar el cálculo mediante el método de los trapecios. Escribiríamos entonces

$$M \int_{10 \text{ K}}^{273,15 \text{ K}} \frac{c_{p,\alpha}}{T} dT \approx M \sum_{i=1}^{15} \frac{c_{p,\alpha}(T_{i+1}) + c_{p,\alpha}(T_i)}{2(T_{i+1} - T_i)} = 25,138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (3)$$

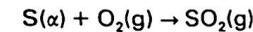
donde  $T_1 = 10 \text{ K}$ ,  $T_{16} = 273,15 \text{ K}$  y el resto de valores son los que figuran en la tabla del enunciado.

Los distintos términos de (1), en el orden que allí aparecen, así como su suma, la entropía absoluta del hierro líquido a 3.000 K, resultan

$$S = (67,625 + 1,660 + 5,788 + 0,769 + 13,272 + 0,375 + 3,346 + 8,933 + 21,182) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 122,95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (4)$$

### Problema 89

a) Calcúlense los valores de  $\Delta h_r^\circ$  y  $\Delta s_r^\circ$  a 25°C y 1 atm, correspondientes a la reacción

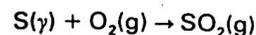


	$\Delta h_f^\circ$ (kJ/mol)	$s^\circ$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
S( $\alpha$ )	0	31,9
O <sub>2</sub> (g)	0	205
SO <sub>2</sub> (g)	-297	248

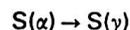
a partir de los datos de la tabla.



b) Hállese en las mismas condiciones de temperatura y presión los valores de  $\Delta h_{r\gamma}^{\circ}$  y  $\Delta s_{r\gamma}^{\circ}$  de la reacción



sabiendo que la transición



ocurre a 368,6 K y tiene  $\Delta h_i^{\circ} = 368 \text{ J/mol}$  y  $\Delta s_i^{\circ} = 1,004 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Considérese que los calores molares a presión constante de estas dos formas alotrópicas del azufre vienen dados, en el rango de temperaturas de interés, por las expresiones

$$c_{p,S(\alpha)} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 14,98 + 26,11 \times 10^{-3}T$$

$$c_{p,S(\gamma)} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 14,98 + 29,08 \times 10^{-3}T.$$

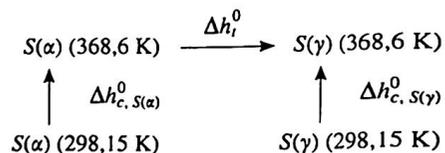
### Solución

a) El cálculo de los valores solicitados es inmediato, pues

$$\Delta h_{r\alpha}^{\circ} = \Delta h_{f,SO_2}^{\circ} - \Delta h_{f,O_2}^{\circ} - \Delta h_{f,S(\alpha)}^{\circ} = -297 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\Delta s_{r\alpha}^{\circ} = s_{SO_2}^{\circ} - s_{O_2}^{\circ} - s_{S(\alpha)}^{\circ} = -11,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (2)$$

b) En este caso, sin embargo, necesitamos determinar previamente los valores de  $\Delta h_{f,S(\gamma)}^{\circ}$  y  $s_{S(\gamma)}^{\circ}$ . Consideraremos para ello el siguiente esquema



Teniendo en cuenta que en las etapas de calentamiento de 298,15 K a 368,6 K las variaciones de entalpía son

$$\Delta h_{c,S(\alpha)}^{\circ} = \int_{298,15}^{368,6} c_{p,S(\alpha)} dT \quad \text{y} \quad \Delta h_{c,S(\gamma)}^{\circ} = \int_{298,15}^{368,6} c_{p,S(\gamma)} dT, \quad (3)$$

así como la relación de cierre del ciclo

$$\Delta h_i^{\circ} = \Delta h_{f,S(\gamma)}^{\circ} + \Delta h_{c,S(\gamma)}^{\circ} - \Delta h_{f,S(\alpha)}^{\circ} - \Delta h_{c,S(\alpha)}^{\circ}, \quad (4)$$

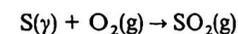
resulta

$$\begin{aligned} \Delta h_{f,S(\gamma)}^{\circ} &= \Delta h_{f,S(\alpha)}^{\circ} + \Delta h_i^{\circ} + \int_{298,15}^{368,6} (c_{p,S(\alpha)} - c_{p,S(\gamma)}) dT = \\ &= 0 + 368 + \int_{298,15}^{368,6} (26,11 - 29,08) \times 10^{-3} T dT = \\ &= 298 \text{ J/mol}. \end{aligned} \quad (5)$$

Análogamente,

$$\begin{aligned} s_{S(\gamma)}^{\circ} &= s_{S(\alpha)}^{\circ} + \Delta s_i^{\circ} + \int_{298,15}^{368,6} \frac{c_{p,S(\alpha)} - c_{p,S(\gamma)}}{T} dT = \\ &= 31,9 + 1,004 + \int_{298,15}^{368,6} (26,11 - 29,08) \times 10^{-3} dT = \\ &= 32,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Ahora podemos evaluar las variaciones de entalpía y entropía en la reacción



en la forma

$$\Delta h_{r\gamma}^{\circ} = \Delta h_{f,SO_2}^{\circ} - \Delta h_{f,O_2}^{\circ} - \Delta h_{f,S(\gamma)}^{\circ} = -297,3 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

$$\Delta s_{r\gamma}^{\circ} = s_{SO_2}^{\circ} - s_{O_2}^{\circ} - s_{S(\gamma)}^{\circ} = -10,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (8)$$



**Problema 90**

A 1 atm y temperatura comprendida entre 25 °C y 100 °C, el calor molar a presión constante del agua líquida viene dado por la expresión

$$c_p(T) = c_1 + c_2 T + c_3 T^2,$$

donde  $c_1 = 90,179 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $c_2 = -95,834 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  y  $c_3 = 155,503 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$ . También a 1 atm y temperaturas superiores a 100 °C, el calor molar a presión constante del vapor de agua viene dado por la expresión

$$c_p(T) = c_4 + c_5 T,$$

donde  $c_4 = 30,125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y  $c_5 = 11,297 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ . Finalmente, el calor de vaporización a 100 °C y 1 atm es  $l_v = 40,63 \text{ kJ/mol}$  y la entropía estándar del agua líquida  $s_l^\circ(25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 69,950 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Con estos datos, calcúlense:

a) la entropía molar absoluta estándar del vapor de agua  $s_v^\circ$  a 120 °C y 2 atm suponiendo que el vapor de agua cumple la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

con  $a = 5,464 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  y  $b = 0,03049 \text{ L/mol}$ ; y

b) el potencial de Gibbs molar estándar de formación del vapor de agua  $\Delta g_v^\circ$  a 100 °C y 1 atm considerando que  $\Delta g_l^\circ(25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -273,19 \text{ kJ/mol}$ .

**Solución**

a) La entropía molar absoluta del agua líquida (a 1 atm) puede evaluarse en función de la temperatura en la forma

$$s_l^\circ(T) = s_l^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T')}{T'} dT' = s_l^\circ(T_0) + \left[ c_1 \ln \frac{T}{T_0} + c_2(T - T_0) + \frac{c_3}{2}(T^2 - T_0^2) \right], \quad (1)$$

siendo  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ . En particular, su valor a 100 °C es

$$s_l^\circ(373,15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 86,883 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (2)$$

Teniendo en cuenta la variación de entropía correspondiente al proceso de vaporización del agua, la entropía molar absoluta del vapor de agua a 100 °C es

$$s_v^\circ(373,15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = s_l^\circ(373,15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) + \frac{l_v}{T_e} = 195,767 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (3)$$

siendo  $T_e = 373,15 \text{ K}$ .

La entropía molar absoluta del vapor de agua (a 1 atm) en función de la temperatura es

$$s_v^\circ(T) = s_v^\circ(T_e) + \int_{T_e}^T \frac{c_p(T')}{T'} dT' = s_v^\circ(T_e) + \left[ c_4 \ln \frac{T}{T_e} + c_5(T - T_e) \right]. \quad (4)$$

Así resulta

$$s_v^\circ(393,15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = 197,566 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (5)$$

Finalmente, para evaluar la variación de entropía debida al cambio de presión (a 120 °C), hacemos uso de una relación de Maxwell y la propiedad cíclica de las derivadas parciales y escribimos

$$\begin{aligned} \Delta s_v^\circ(393,15 \text{ K}) &= \int_{1 \text{ atm}}^{2 \text{ atm}} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp = - \int_{1 \text{ atm}}^{2 \text{ atm}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp = \\ &= - \int_{1 \text{ atm}}^{2 \text{ atm}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv = \\ &= \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v - b} dv = \\ &= R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} = 5,807 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (6) \end{aligned}$$



Problema 91

donde  $v_1 = 32,12$  L/mol y  $v_2 = 15,99$  L/mol, valores éstos que han sido obtenidos a partir de la ecuación de Van der Waals sustituyendo las constantes del vapor de agua, la temperatura  $T = 393,15$  K y las presiones  $p_1 = 1$  atm y  $p_2 = 2$  atm, respectivamente. Sumando los valores (5) y (6) queda

$$s_v^{\circ}(393,15 \text{ K}, 2 \text{ atm}) = 203,373 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (7)$$

b) El potencial de Gibbs estándar de formación del agua líquida a la temperatura  $T$  (y 1 atm) se obtiene, a partir de la ec. (1) y la expresión

$$dg = -s dT \quad (p \text{ constante}), \quad (8)$$

como

$$\begin{aligned} \Delta g_i^{\circ}(T) &= \Delta g_i^{\circ}(T_0) - \int_{T_0}^T s_i^{\circ}(T') dT' = \\ &= \Delta g_i^{\circ}(T_0) - s_i^{\circ}(T_0)(T - T_0) - c_1 T \ln \frac{T}{T_0} + \\ &+ \left[ \left( c_1 + c_2 T_0 + \frac{c_3}{2} T_0^2 \right) (T - T_0) - \right. \\ &\left. - \frac{c_2}{2} (T^2 - T_0^2) - \frac{c_3}{6} (T^3 - T_0^3) \right]. \quad (9) \end{aligned}$$

Para  $T = 373,15$  K resulta

$$\Delta g_i^{\circ}(373,15 \text{ K}) = -279,10 \text{ kJ/mol}. \quad (10)$$

El cambio de fase líquido-vapor no implica variación alguna del potencial de Gibbs, por lo que (10) también representa el potencial de Gibbs estándar de formación del vapor de agua a  $100^{\circ}\text{C}$ , es decir,

$$\Delta g_i^{\circ}(373,15 \text{ K}) = -279,10 \text{ kJ/mol}. \quad (11)$$

La regla empírica de Trouton establece que, aunque las temperaturas de ebullición normal  $T_e$  y los calores molares de vaporización  $l_v$  pueden variar mucho de una sustancia a otra, el cociente  $l_v/T_e$  varía mucho menos y es del orden de  $88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para la mayoría de ellas, tal y como se muestra en la tabla siguiente.

Sustancia	Fórmula	$T_e$ (K)	$l_v$ (kJ/mol)	$l_v/T_e$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	388	36,3	94
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	458	42,8	93
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	329	30,4	92
Cloroformo	$\text{CHCl}_3$	334	29,4	88
Benceno	$\text{C}_6\text{H}_6$	353	30,7	87
Dietil éter	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	308	26,5	86
Tetracloruro de carbono	$\text{CCl}_4$	350	30,0	86
Ácido clorhídrico	$\text{HCl}$	118	16,2	86
Nitrobenceno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	484	40,7	84
Naftaleno	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	491	40,5	83

a) La principal contribución a la entropía de la sustancia, ya esté en fase líquida o vapor, se debe a la distribución espacial de las partículas en el volumen disponible. Así, la variación de entropía en el cambio de fase tiene una contribución (de traslación espacial) que puede estimarse como si se tratase de un gas ideal que cambia de volumen a temperatura constante. Considerando la densidad de los líquidos como  $1 \text{ g/cm}^3$  y el volumen molar de la fase vapor como  $22,4 \text{ L/mol}$ , estímorese esta contribución entrópica al cociente  $l_v/T_e$ .

b) En realidad,  $22,4 \text{ L/mol}$  es el volumen molar de un gas ideal en condiciones normales ( $1 \text{ atm}$  y  $0^{\circ}\text{C}$ ). En principio podría pensarse que empleando los valores del volumen molar de las fases líquida y vapor en el punto de ebullición normal, podría mejorarse la estimación. Empleando los valores del volumen molar en el punto de ebullición normal que aparecen en la siguiente tabla, muéstrase que los



resultados son similares a los del apartado anterior y discútase cuáles pueden ser las otras contribuciones a la variación de entropía de las sustancias en la vaporización.

Sustancia	Fórmula	$T_e$ (K)	$v_l$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$v_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$l_v$ (kJ/mol)	$l_v/T_e$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	240	25	18.800	23,4	97
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	263	44	21.000	25,0	95
Freón 21	CHFCl <sub>2</sub>	282	75	22.500	24,9	88
Cloruro de metilo	CH <sub>3</sub> Cl	249	50	19.800	21,7	87
Freón 22	CHF <sub>2</sub> Cl	233	57	17.000	20,2	87
Freón 11	CFCl <sub>3</sub>	297	93	23.400	24,8	84
Freón 14	CF <sub>4</sub>	145	67	11.500	12,0	83
Freón 12	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	243	81	19.100	20,0	82
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231	76	18.400	18,7	81
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184	55	14.700	14,6	79

c) Aunque las tablas anteriores muestran que la regla de Trouton se cumple relativamente bien para muchas sustancias, es cierto que otras tantas se desvían de la misma. Discútase cuál puede ser la razón de los valores «anormales» de  $l_v/T_e$  que aparecen en la tabla siguiente.

Sustancia	Fórmula	$T_e$ (K)	$l_v$ (kJ/mol)	$l_v/T_e$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	352	39,4	112
Ácido fluorhídrico	HF	293	32,6	111
Agua	H <sub>2</sub> O	373	40,7	109
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	455	45,6	100
Oxígeno	O <sub>2</sub>	90	6,8	76
Argón	Ar	88	6,5	74
Metano	CH <sub>4</sub>	112	8,2	73
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	77	5,6	72
Neón	Ne	27	1,8	65
Acido etanoico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	391	24,2	62

d) La siguiente tabla muestra los puntos de fusión normal  $T_f$ , los calores latentes de fusión  $l_f$  y el cociente entre estas dos magnitudes de varios metales.

Sustancia	$T_f$ (K)	$l_f$ (kJ/mol)	$l_f/T_f$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
Hg	234	2,3	9,9
Na	371	2,6	7,0
Li	454	3,0	6,6
Sn	505	7,2	14,3
Pb	601	5,1	8,5
Al	932	8,7	9,4
Ag	1.234	11,1	9,0
Au	1.336	12,7	9,5

También se observa aquí que el cociente  $l_f/T_f$  varía mucho menos que las temperaturas de fusión normal y los calores molares de fusión, pero ahora el cociente  $l_f/T_f$  es tan sólo del orden de  $9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Justifíquese esta diferencia entre las transiciones sólido-líquido y líquido-vapor.



### Solución

a) El calor latente de vaporización se relaciona con la temperatura de ebullición y el cambio de entropía molar de vaporización por la fórmula

$$s_v - s_l = \frac{l_v}{T_e} \quad (1)$$

De acuerdo con el enunciado, la principal contribución a la variación de entropía se debe a la distribución espacial de las moléculas y se puede calcular como si se tratase de una transformación isoterma de un gas ideal desde un volumen molar inicial  $v_l$  hasta un volumen molar final  $v_v$ . Así resulta

$$(s_v - s_l)^{\text{distrib. espac.}} = R \ln (v_v/v_l) \quad (2)$$

El volumen molar de la fase vapor se puede tomar como 22,4 L/mol, mientras que el volumen molar de la fase líquida puede estimarse como  $v_l = M/\rho$ , donde  $\rho$  es la densidad (que vale aproximadamente  $1 \text{ g/cm}^3$ ) y  $M$  es la masa molecular. La contribución de la distribución es-



pacial a la variación total de entropía en la vaporización que resulta para las distintas sustancias consideradas según estas estimaciones para los volúmenes molares se muestran en la tabla siguiente. Se aprecia que los valores obtenidos representan entre el 48 % y el 62 % de la variación total de entropía en la vaporización y que se ha

Sustancia	$v_l$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$v_g$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$(s_g - s_l)^{distrib. \text{espac.}}$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	$l_v/T_e$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
Piridina	79	22.400	47	94
Anilina	93	22.400	46	93
Acetona	58	22.400	50	92
Cloroformo	120	22.400	43	88
Benceno	78	22.400	47	87
Dietil éter	74	22.400	47	86
Tetracloruro de carbono	154	22.400	41	86
Ácido clorhídrico	36	22.400	53	86
Nitrobenceno	123	22.400	43	84
Naftaleno	128	22.400	43	83

perdido la ordenación (es decir, que los valores mayores de  $(s_g - s_l)^{distrib. \text{espac.}}$  no corresponden a los valores mayores de  $l_v/T_e$ ).

b) Sustituyendo los valores del volumen molar de las fases líquida y vapor facilitados en la tabla del enunciado en la ec. (2), se obtienen los siguientes resultados para la contribución entrópica de distribución espacial.

Sustancia	$v_l$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$v_g$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$(s_g - s_l)^{distrib. \text{espac.}}$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	$l_v/T_e$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
Amoniaco	25	18.800	55	97
Dióxido de azufre	44	21.000	51	95
Freón 21	75	22.500	47	88
Cloruro de metilo	50	19.800	50	87
Freón 22	57	17.000	47	87
Freón 11	93	23.400	46	84
Freón 14	67	11.500	43	83
Freón 12	81	19.100	45	82
Propano	76	18.400	46	81
Etano	55	14.700	46	79



Se aprecia ahora que esta contribución entrópica varía sólo entre el 52 % y el 58 % de la entropía en la vaporización. Sin embargo, estos porcentajes son del mismo orden de magnitud que los del apartado anterior (tal y como cabía esperar de la dependencia logarítmica en los volúmenes molares que aparece en la ec. 2). Esto muestra que debe haber otras contribuciones importantes a la entropía de vaporización que pueden ser debidas, por ejemplo, a que las moléculas no son simples partículas a distribuir por el espacio sino que también poseen grados de libertad de rotación y vibración. Estos grados de libertad están mucho más impedidos en fase líquida que en fase vapor, con lo que cabe esperar que su contribución sea importante.

c) Las cuatro primeras sustancias de esta nueva tabla forman puentes de hidrógeno entre sus moléculas en fase líquida. La rotura de estos enlaces en la vaporización permite la distribución espacial independiente de las moléculas que antes estaban ligadas y, por tanto, la entropía en la fase vapor es mucho mayor que en la fase líquida. Así, estos valores de  $l_v/T_e$  «anormalmente altos» (respecto de la regla de Trouton) se deben a la asociación de moléculas en el líquido. El efecto contrario (es decir, valores anormalmente bajos de  $l_v/T_e$ ) podría explicarse por la asociación de moléculas en la fase vapor y, en efecto, esto es lo que ocurre con el ácido acético o etanoico, que presenta dimerización en fase vapor.

Finalmente, un tercer grupo serían las sustancias con puntos de ebullición normal muy bajos (como oxígeno, metano, nitrógeno, argón y neón en la tabla). Estas sustancias tienen unos valores de  $l_v/T_e$  muy bajos y, de hecho, se admite que la regla de Trouton no puede aplicarse a sustancias con puntos de ebullición por debajo de 150 K. La razón de esta desviación de la regla de Trouton, sin embargo, no es evidente y debería buscarse quizás en las contribuciones a la entropía de vaporización distintas a la simple distribución espacial considerada aquí.

d) En la transición líquido-vapor las moléculas pasan de una fase condensada en la que las interacciones moleculares son muy importantes a una fase gaseosa donde las moléculas se comportan prácticamente como



libres, pues la distancia intermolecular media supera el alcance de las interacciones moleculares. Por el contrario, en una transición entre dos fases condensadas, como la sólido-líquido, las interacciones moleculares son muy importantes en ambas fases. Así, como la fusión requiere sólo una pequeña parte de la energía de cohesión del sólido (del orden de un 3% para la mayoría de sólidos metálicos), el cociente  $l_f/T_f$  es claramente menor que  $l_v/T_e$ . Los valores de los puntos de fusión vienen determinados, fundamentalmente, por el empaquetamiento en fase sólida. Las sustancias de menor empaquetamiento, como litio y sodio (cuya estructura cristalina es cúbica centrada en el interior) o estaño (cuya estructura es tetragonal), tienen menor punto de fusión, mientras que las de mayor empaquetamiento, como aluminio, plomo, plata y oro (cuya estructura cristalina es cúbica centrada en caras), tienen puntos de fusión mayores. Esta misma regla se aplica a sustancias no metálicas, de modo que las moléculas que puedan empaquetarse mejor presentan energías de cohesión más altas y tendrán, por lo general, puntos de fusión mayores.

### Problema 92

Como regla general, los compuestos orgánicos de mayor masa molecular son también los de temperatura de ebullición más alta, pero las interacciones moleculares pueden afectar muy notablemente la temperatura de ebullición. Así, por ejemplo, la tabla muestra la fórmula estructural y el punto de ebullición normal de varias sustancias de similar fórmula química y masa molecular.

Consúltense en el CRC Handbook of Chemistry and Physics los puntos de ebullición de varios alcanos (etano, propano, butano), 1-alcánolos (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol), ácidos (metanoico, etanoico, propanoico, butanoico), aldehídos (metanal, etanal, propanal, butanal) y éteres (dimetilico, dietílico) y estúdiense la intensidad relativa de las fuerzas intermoleculares en estos tipos de compuestos.

Sustancia	Fórmula estructural	M (g/mol)	$t_e$ (°C)
1,3-propanodiol $C_3H_8O_2$	<pre>       H H H             HO—C—C—C—OH                   H H H           </pre>	76,11	231,5
ácido propanoico $C_3H_6O_2$	<pre>       H H O                    H—C—C—C               \           H H  OH           </pre>	74,08	141,4
1-butanol $C_4H_{10}O$	<pre>       H H H H                     H—C—C—C—C—OH                             H H H H           </pre>	74,12	117,3
butanal $C_4H_8O$	<pre>       H H H O                      H—C—C—C—C—H                           H H H           </pre>	72,12	75,7
éter dietílico $C_4H_{10}O$	<pre>       H H   H H                       H—C—C—O—C—C—H                               H H   H H           </pre>	74,12	34,6

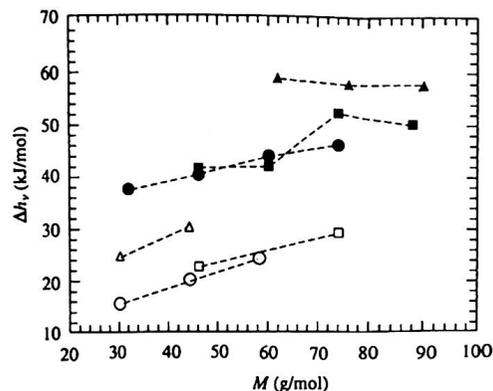


### Solución

Los puntos de ebullición «anormalmente altos» de muchos compuestos orgánicos son el resultado de una interacción eléctrica dipolo-dipolo singularmente importante: el enlace por puente de hidrógeno. Debido a que el oxígeno es más electronegativo que el carbono o el hidrógeno, ambos tipos de enlace (C—O y O—H) son polares, con lo que los radicales alcohol tienen importantes momentos dipolares. Este hecho, junto con la facilidad para aproximarse los dipolos por su reducido tamaño y ubicación en la molécula, hace que esta interacción sea particularmente importante (tanto que es im-



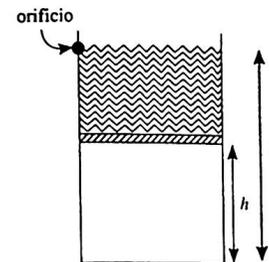
**Problema 93**



de viscosidad. Un par de ejemplos, no obstante, bastan para mostrar las tendencias. El 1,2,3-propanotriol (glicerina), que tiene  $t_v = 290^\circ\text{C}$ , posee también una viscosidad extrema  $\mu = 121 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  a  $0^\circ\text{C}$ . El agua tiene una viscosidad muy superior a la de compuestos de similar estructura, como el  $\text{H}_2\text{S}$ :  $1,79 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  del  $\text{H}_2\text{O}$  frente a  $11,75 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  del  $\text{H}_2\text{S}$  a  $0^\circ\text{C}$ .

Un cilindro con un pistón móvil de masa despreciable encierra un gas ideal a la temperatura  $T_1 = 298 \text{ K}$ . Cierta cantidad de agua situada sobre el pistón llena el cilindro hasta una altura  $H = 2 \text{ m}$ . Justo por debajo del nivel del agua hay un orificio que permanece inicialmente cerrado. En esta situación de equilibrio, el pistón se halla a una altura  $h_1 = 1 \text{ m}$  del fondo del cilindro.

a) Suponiendo que la presión atmosférica es  $p_0 = 101 \text{ kPa}$  y que la aceleración de la gravedad es  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ , calcúlese la presión inicial del gas y su densidad (en la forma de concentración molar).



b) Si se abre el orificio, el agua comienza a salir lentamente y la presión a que se ve sometido el gas disminuye de forma suficientemente lenta como para considerarse cuasiestática. Consecuentemente, el gas se expande, hace que salga más agua por el orificio, disminuya más la presión y el gas siga expandiéndose. Representétese en un diagrama  $p$ - $V$  los sucesivos estados del gas.

c) ¿Cómo varía la temperatura del gas durante la expansión?

d) Si la expansión continúa hasta que  $h = H$ , ¿cuál es la temperatura final del gas?

e) Razónese lo que sucedería si  $h_1 = 14 \text{ m}$  y  $H = 15 \text{ m}$ .

**Solución**

a) La presión inicial del gas viene dada por la ecuación fundamental de la estática de fluidos como

$$p_1 = p_0 + \rho g(H - h_1) = 111 \text{ kPa}, \quad (1)$$

siendo  $H - h_1$  la altura de la columna de agua y  $\rho$  su densidad.

La densidad del gas, teniendo en cuenta su comportamiento ideal, es

$$\rho_g = \frac{n}{V_1} = \frac{p_1}{RT_1} = 45,6 \text{ mol/m}^3. \quad (2)$$

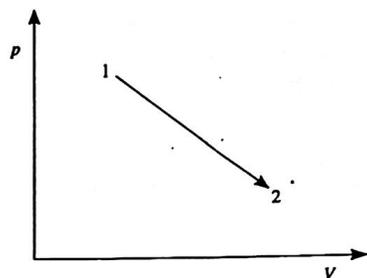
b) Al salir el agua por el orificio la altura de la columna de gas aumenta manteniendo la siguiente relación con la disminución de la presión del gas

$$dp = -\rho g dh, \quad (3)$$

que no es más que la ecuación fundamental de la estática de fluidos en forma diferencial. Como  $V = Ah$ , siendo  $A$  el área del pistón, la ecuación del proceso es

$$p = p_1 - \rho g(h - h_1) = p_1 - \frac{\rho g}{A}(V - V_1), \quad (4)$$

que en un diagrama  $p$ - $V$  tiene una representación lineal.



c) Como el proceso es cuasiestático, los sucesivos estados del gas son de equilibrio y podemos conocer su temperatura a partir de la ecuación

$$T = \frac{pV}{p_1 V_1} T_1 = \frac{ph}{p_1 h_1} T_1. \quad (5)$$

Para saber cómo varía la temperatura consideraremos la derivada

$$\frac{dT}{dh} = \frac{T_1}{h_1} \left( 1 - \frac{2\rho gh}{p_1} + \frac{\rho gh_1}{p_1} \right), \quad (6)$$

cuyo valor inicial es

$$\left( \frac{dT}{dh} \right)_1 = \frac{T_1}{h_1} \left( 1 - \frac{\rho gh_1}{p_1} \right). \quad (7)$$

Como  $\rho gh_1/p_1 = 0,09$ , la temperatura aumentará durante la expansión, al menos inicialmente. Este aumento continuará hasta que el pistón alcance su altura máxima, dada por la condición

$$\frac{dT}{dh} = 0, \quad (8)$$

es decir,

$$h_{\text{máx}} = \frac{h_1}{2} + \frac{p_1}{2\rho g} = 6,15 \text{ m}. \quad (9)$$

d) Como el valor de  $h_{\text{máx}}$  es mayor que  $H$ , podemos asegurar que la temperatura siempre aumentará hasta alcanzar el valor final

$$T_2 = \frac{p_2 h_2}{p_1 h_1} T_1 = \frac{p_0 H}{p_1 h_1} T_1 = 535 \text{ K}. \quad (10)$$

e) Bajo estas nuevas condiciones

$$p_1 = p_0 + \rho g(H - h_1) = 111 \text{ kPa} \quad (11)$$

y

$$\frac{\rho gh_1}{p_1} = 1,24, \quad (12)$$

con lo que la expresión (7) sería ahora negativa y la expansión tendría lugar con disminución de temperatura hasta el valor final

$$T_2 = \frac{p_0 H}{p_1 h_1} T_1 = 287 \text{ K}. \quad (13)$$

  
**Problema 94**

Con este valor  $H = 15$  m y partiendo de una  $h_1$  inferior a unos 6 m (ver la ec. 9) tendríamos que la temperatura aumentaría inicialmente, pasaría por un máximo, después disminuiría y llegaría finalmente al valor dado en la ec. (13).

En un recipiente se introducen 9,60 g de  $\text{PCl}_5$  en fase sólida a la temperatura de  $230^\circ\text{C}$  y una elevada presión. Sin variar la temperatura, se reduce la presión hasta 1 atm, produciéndose entonces una transición a fase gaseosa en la cual el sistema ocupa un volumen de 2 L. Se sabe que, a la temperatura y presión citadas, el  $\text{PCl}_5$  (g) puede descomponerse en  $\text{Cl}_2$  (g) y  $\text{PCl}_3$  (g) y que el comportamiento de todos ellos puede suponerse ideal.

a) Razónese que, efectivamente, ha habido descomposición.

b) Calcúlese la presión parcial de cada gas en la mezcla, así como la constante de equilibrio  $K_p$ .

**Solución**

a) El número de moles inicial de  $\text{PCl}_5$  se obtiene dividiendo la masa de gas por su masa molecular,  $M = 208,5$  g/mol, y resulta

$$n_0 = 0,0460 \text{ mol.} \quad (1)$$

Si no hubiera descomposición de esta sustancia, es evidente que el número de moles en fase vapor no cambiaría. Por el contrario, la descomposición hace que aumente el número de moles en fase vapor, pues la magnitud que se conserva es la masa y no el número de moles. Como a la presión de 1 atm y  $230^\circ\text{C}$  el volumen



ocupado por el sistema es 2 L, el número total de moles presentes vale

$$n = \frac{pV}{RT} = 0,0485 \text{ mol} > n_0 \quad (2)$$

y podemos afirmar que ha habido descomposición parcial del  $\text{PCl}_5$ , existiendo en el equilibrio una mezcla de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$ .

b) Suponiendo que se descomponen  $v$  moles de  $\text{PCl}_5$  y, por lo tanto, se forman  $v$  moles de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{PCl}_3$ , el número total de moles de la mezcla es

$$n = (n_0 - v) + v + v = n_0 + v, \quad (3)$$

así que

$$v = n - n_0 = 0,0025 \text{ mol.} \quad (4)$$

Estas consideraciones nos permiten determinar la fracción molar de cada componente en la mezcla como

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{n_0 - v}{n} = 0,89690 \text{ mol} \quad (5)$$

$$x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{PCl}_3} = \frac{v}{n} = 0,05155 \text{ mol,} \quad (6)$$

así que, haciendo uso de la ley de Dalton, las presiones parciales valen

$$p_{\text{PCl}_5} = p x_{\text{PCl}_5} = 0,89690 \text{ atm} \quad (7)$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3} = p x_{\text{PCl}_3} = 0,05155 \text{ atm,} \quad (8)$$

siendo  $p = 1$  atm la presión total de la mezcla.

Finalmente, la constante de equilibrio vale

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2} p_{\text{PCl}_3}}{p_{\text{PCl}_5}} = 2,96 \times 10^{-3} \text{ atm.} \quad (9)$$

**Problema 95**

A presiones moderadas y temperaturas no muy bajas, la ecuación de Van der Waals puede escribirse en la forma

$$pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p.$$

Estúdiese, bajo estas condiciones, el signo de la variación de temperatura de un gas de Van der Waals:

- a) en una experiencia Joule-Kelvin, y
- b) en una experiencia Gay-Lussac-Joule.

Considérense los dos casos siguientes:

- i) las fuerzas de atracción entre moléculas son tan grandes que el término de corrección correspondiente a la presión es el dominante, y
- ii) las fuerzas de interacción son débiles, de forma que la corrección de volumen es la que predomina.

**Solución**

a) La variación de la temperatura con la presión en una experiencia Joule-Kelvin se denomina coeficiente de Joule-Kelvin y se denota por  $\mu_{JK}$ . Su determinación se realiza mediante la expresión

$$\mu_{JK} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right]. \quad (1)$$

Teniendo en cuenta la ecuación del enunciado se obtiene

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \quad (2)$$

o bien

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T} \left( 1 - \frac{b}{v} + \frac{2a}{RTv} \right) \quad (3)$$

y así la ec. (1) se expresa

$$\mu_{JK} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right). \quad (4)$$

Si las fuerzas de interacción entre moléculas son tan grandes que el término que contiene  $a$  es el dominante, entonces

$$\mu_{JK} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \frac{2a}{RT} > 0 \quad (5)$$

y, puesto que en un proceso Joule-Kelvin  $\Delta p < 0$ , resulta  $\Delta T < 0$  y el gas se enfriará durante el proceso.

Cuando las fuerzas de interacción son débiles y domina el término que contiene al parámetro  $b$ , resulta

$$\mu_{JK} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{1}{c_p} b < 0, \quad (6)$$

con lo cual  $\Delta T > 0$  y el gas se calentará.

b) En una experiencia Gay-Lussac-Joule, el cambio de temperatura con el volumen se llama coeficiente de Joule y viene dado por la expresión

$$\eta_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{1}{c_v} \left[ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right]. \quad (7)$$

Como, por la ecuación de Van der Waals,

$$v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = R + \frac{ap}{RT^2} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (8)$$

resulta

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R + \frac{ap}{RT^2}}{v - b + \frac{a}{RT}} \quad (9)$$



y (7) da

$$\eta_J \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = -\frac{1}{c_v} \frac{ap^2}{R^2 T^2} \quad (10)$$

En este caso, la variación de la temperatura con el volumen es siempre negativa, independientemente de que las fuerzas intermoleculares sean intensas o débiles. Como en estas experiencias  $\Delta v > 0$ , entonces  $\Delta T < 0$  y el gas se enfriará siempre.

### Problema 96

La tabla muestra las constantes de la ecuación de Beattie-Bridgman

$$\left[ p + \frac{A_0}{v^2} \left( 1 - \frac{a}{v} \right) \right] \frac{v^2}{v + B_0 \left( 1 - \frac{b}{v} \right)} = RT \left( 1 - \frac{c}{vT^3} \right)$$

para He, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, junto con la temperatura máxima de inversión y la temperatura de Boyle observadas experimentalmente.

Gas	A <sub>0</sub> (atm · L · mol <sup>-2</sup> )	B <sub>0</sub> (L/mol)	a (L/mol)
He	0,0216	0,01400	0,05984
H <sub>2</sub>	0,1975	0,02096	-0,00506
N <sub>2</sub>	1,3445	0,05046	0,02617

Gas	b (L/mol)	c (L · mol <sup>-1</sup> · K <sup>3</sup> )	T <sub>i</sub> (K)	T <sub>B</sub> (K)
He	0,0	40	25	116
H <sub>2</sub>	-0,04359	504	190	114
N <sub>2</sub>	-0,00691	42.000	650	420



a) Estímese la temperatura de inversión a partir de la ecuación de Beattie-Bridgman.

b) Las ecuaciones de estado de Van der Waals y de Dieterici predicen que  $T_i = 2T_B$ , pero experimentalmente no se observa esta relación. Calcúlese la temperatura de Boyle a partir de la ecuación de Beattie-Bridgman y compárese con la observada experimentalmente y con la temperatura de inversión.

### Solución

a) La ecuación de Beattie-Bridgman puede ordenarse fácilmente como una ecuación del virial

$$pv = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \right], \quad (1)$$

donde

$$B(T) = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3} \quad (2)$$

$$C(T) = -bB_0 + \frac{aA_0}{RT} - \frac{cB_0}{T^3} \quad (3)$$

$$D(T) = \frac{bcB_0}{T^3} \quad (4)$$

y el resto de los coeficientes son nulos.

El desarrollo del virial (1) puede reescribirse en serie de potencias de  $p$

$$pv = RT[1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots], \quad (5)$$

donde los coeficientes  $B'(T)$ ,  $C'(T)$ ,  $D'(T)$ , ... se determinan sustituyendo la presión  $p$  de (1) en (5). Así, por ejemplo, reteniendo términos en  $1/v$ ,

$$pv = RT \left[ 1 + B'(T) \frac{RT}{v} + \dots \right] = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{v} + \dots \right], \quad (6)$$

de donde se deduce que

$$B'(T) = \frac{B(T)}{RT} \quad (7)$$

El coeficiente de Joule-Kelvin se calcula a partir de la expresión

$$\mu_{JK} = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (8)$$

y como, por (5),

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{v}{T} + RT \left[ \frac{dB'(T)}{dT} + \frac{dC'(T)}{dT} p + \frac{dD'(T)}{dT} p^2 + \dots \right] \quad (9)$$

resulta

$$c_p \mu_{JK} = RT^2 \left[ \frac{dB'(T)}{dT} + \frac{dC'(T)}{dT} p + \frac{dD'(T)}{dT} p^2 + \dots \right] \quad (10)$$

La curva de inversión viene determinada por la condición  $\mu_{JK} = 0$ , es decir,

$$\frac{dB'(T)}{dT} + \frac{dC'(T)}{dT} p + \frac{dD'(T)}{dT} p^2 + \dots = 0 \quad (11)$$

y en la intersección con el eje de presiones ( $p = 0$ ) la ec. (11) se reduce a

$$\left[ \frac{dB'(T)}{dT} \right]_{T=T_i} = 0 \quad (12)$$

Teniendo en cuenta (7), la ec. (12) puede también escribirse como

$$\left[ T \frac{dB(T)}{dT} - B(T) \right]_{T=T_i} = 0 \quad (13)$$

y la ec. (2) conduce entonces al resultado

$$B_0 - \frac{2A_0}{RT_i} - \frac{4c}{T_i^3} = 0, \quad (14)$$

que puede resolverse de forma iterativa reescribiéndola en la forma

$$T_i = \frac{2A_0}{R \left( B_0 - \frac{4c}{T_i^3} \right)} \quad (15)$$

Por ejemplo, en el caso del He resulta

$$T_i^{(1)} = \frac{2A_0}{RB_0} = 38 \text{ K}$$

$$T_i^{(2)} = \frac{2A_0}{R \left( B_0 - \frac{4c}{(T_i^{(1)})^3} \right)} = 48 \text{ K}$$

$$T_i^{(3)} = \frac{2A_0}{R \left( B_0 - \frac{4c}{(T_i^{(2)})^3} \right)} = 42 \text{ K}$$

$$T_i^{(4)} = \frac{2A_0}{R \left( B_0 - \frac{4c}{(T_i^{(3)})^3} \right)} = 44 \text{ K}$$

$$T_i^{(5)} = \frac{2A_0}{R \left( B_0 - \frac{4c}{(T_i^{(4)})^3} \right)} = 43 \text{ K}$$

$$T_i^{(6)} = \frac{2A_0}{R \left( B_0 - \frac{4c}{(T_i^{(5)})^3} \right)} = 44 \text{ K},$$

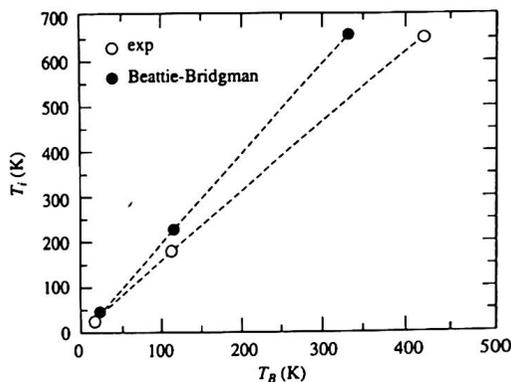
con lo que podemos concluir que  $T_{i,He} = 44 \text{ K}$ . De forma análoga se obtienen  $T_{i,H_2} = 231 \text{ K}$  y  $T_{i,N_2} = 657 \text{ K}$ . El acuerdo con los datos experimentales puede considerarse excelente.



b) A partir de (2) se obtiene que la temperatura de Boyle viene dada por

$$B_0 - \frac{A_0}{RT_B} - \frac{c}{T_B^3} = 0 \quad (16)$$

y resolviendo esta ecuación de forma iterativa se deduce que  $T_{B,He} = 24$  K,  $T_{B,H_2} = 117$  K y  $T_{B,N_2} = 332$  K. Estos valores son ligeramente mayores que  $T_i/2$ , pero también se desvían del comportamiento observado experimentalmente. La figura recoge de forma gráfica los resultados obtenidos.



### Problema 97

Un modelo simplificado para el estudio de la polarización eléctrica de los gases\* establece la siguiente relación entre la constante dieléctrica  $\epsilon_r$  del gas, el número de moléculas por unidad de volumen  $n$  y un radio efectivo  $r$  de la molécula

$$\epsilon_r = 1 + 4\pi nr^3.$$

\* Véase, por ejemplo, el libro de D. Tabor *Gases, liquids and solids*, Cambridge U.P., 1991, pp. 367-9.



(Esta relación se obtiene estimando la polarizabilidad eléctrica de un átomo neutro por deformación de la nube electrónica en presencia de un campo eléctrico externo.)

a) Demuéstrese que existe una relación entre  $\epsilon_r$  y el volumen molar crítico  $v_c$  del gas, suponiendo que el comportamiento de éste puede describirse por medio de la ecuación de Van der Waals. (Ayuda: para esta ecuación de estado, el volumen molar crítico es 12 veces el volumen ocupado por un mol de moléculas.)

b) A partir de los datos del volumen molar  $v$  (a 25 °C y 1 atm), el volumen molar crítico  $v_c$ , y la constante dieléctrica  $\epsilon_r$  (medida en condiciones de baja frecuencia) de los gases mostrados en la tabla adjunta, verifíquese la validez de la expresión obtenida en el apartado anterior y coméntense los resultados.

Gas	$v$ (L/mol)	$v_c$ (L/mol)	$\epsilon_r$
He	22,2	0,058	1,00007
Ne	22,4	0,042	1,00013
Ar	22,4	0,075	1,00055
Xe	22,3	0,114	1,00150
H <sub>2</sub>	22,4	0,065	1,00027
N <sub>2</sub>	22,4	0,090	1,00058
O <sub>2</sub>	22,4	0,074	1,00052
CO <sub>2</sub>	22,2	0,096	1,00099
NH <sub>3</sub>	22,1	0,074	1,00710
SO <sub>2</sub>	21,9	0,121	1,00820
H <sub>2</sub> O	30,0	0,056	1,00800

### Solución

a) Puesto que el volumen molar crítico  $v_c$  de un gas de Van der Waals es 12 veces el volumen ocupado por un mol de moléculas del gas, el cociente entre las densidades de la tabla vale

$$\frac{v_c}{v} = \frac{12N_A \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{N_A/n} = 16\pi nr^3, \quad (1)$$



donde  $N_A$  es el número de Avogadro. A partir de la ecuación del enunciado, la relación buscada es

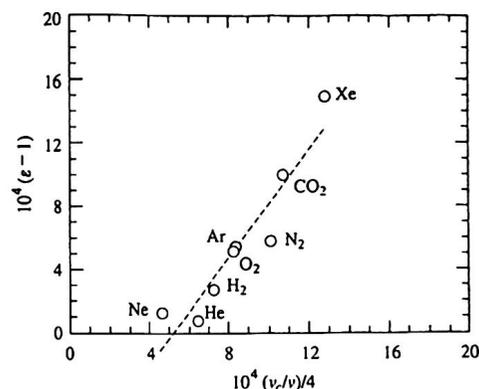
$$\epsilon_r - 1 = \frac{1}{4} \frac{v_c}{v} \quad (2)$$

La ec. (2) permite relacionar una propiedad eléctrica  $\epsilon_r$  del gas con otra termodinámica  $v_c$ .

b) La tabla del enunciado y la ec. (2) permiten construir la tabla y la gráfica siguientes.

Gas	$10^4 \frac{1}{4} \frac{v_c}{v}$	$10^4 (\epsilon_r - 1)$
He	6,5	0,7
Ne	4,7	1,3
Ar	8,4	5,5
Xe	12,8	15,0
H <sub>2</sub>	7,3	2,7
N <sub>2</sub>	10,1	5,8
O <sub>2</sub>	8,3	5,2
CO <sub>2</sub>	10,8	9,9
NH <sub>3</sub>	8,4	71
SO <sub>2</sub>	13,8	82
H <sub>2</sub> O	4,7	80

Vemos que los dos términos de la ec. (2) son, en efecto, del mismo orden de magnitud, excepto en el caso del He, cuyo pequeño tamaño le infiere una polarizabilidad eléctrica muy baja (es decir, inferior a la estimada por el modelo teórico al que hace referencia el enunciado). Esta misma tendencia parece ser válida para el caso de los gases moleculares apolares. Sin embargo, la tabla muestra que la ec. (2) no es válida para gases cuyas moléculas presentan un momento dipolar eléctrico permanente (NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), tal y como cabía esperar del hecho de que la teoría aquí empleada sólo sirve para estimar la polarizabilidad de un átomo neutro. Estos gases con moléculas polares no se han representado en la figura anterior.



### Problema 98

En el problema 56 se ha considerado un modelo isotermo de la atmósfera terrestre que es estrictamente aplicable cuando la temperatura  $T$  no depende de la altura  $z$ . Esta condición es válida para alturas comprendidas entre 11 km y 25 km aproximadamente. Sin embargo, por debajo de los 11 km existe un movimiento continuo de grandes masas de aire que suben y bajan, expandiéndose y enfriándose cuando suben, y comprimiéndose y calentándose cuando bajan. Para representar este comportamiento se utiliza un modelo adiabático de la atmósfera en el cual se prescinde de las transferencias de calor entre masas de aire adyacentes. Además, se supone que los procesos son cuasiestáticos y que el aire se comporta como un gas ideal. Este modelo es también aplicable a otros planetas, como Venus y Marte, por ejemplo, cuya atmósfera puede considerarse constituida casi exclusivamente por CO<sub>2</sub>.

a) Hállese la expresión del gradiente adiabático de una atmósfera planetaria,  $\gamma \equiv -dT/dz$  y, hacien-



do uso de los datos de la tabla adjunta, estímesese su valor numérico en los distintos planetas que se mencionan.

b) Tomando como referencia el nivel del suelo (temperatura  $T_0$  y presión  $p_0$ ), represéntese  $p/p_0$  en función de  $z$  hasta una altura de 11 km para los tres planetas. (Nota: es costumbre representar la altura  $z$  sobre el eje de ordenadas.) La tabla proporciona datos de temperaturas a nivel del suelo, calor molar a presión constante y masa molecular media de la atmósfera planetaria y la aceleración de la gravedad en el planeta.

Planeta	$T_0$ (K)	$c_p$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$M$ (g/mol)	$g$ (m/s <sup>2</sup> )
Venus	755	50,5	44,0	8,82
Tierra	300	29,1	28,9	9,81
Marte	230	35,7	44,0	3,92

### Solución

a) Si consideramos una atmósfera planetaria adiabática de comportamiento ideal, la relación entre  $T$  y  $p$  viene dada por la condición

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W = nc_v dT + p dV = \\ &= nc_p dT - nRT \frac{dp}{p} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

donde se ha empleado la relación de Mayer y la ecuación de Clapeyron. Dicha condición implica que

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{c_p} \frac{dp}{p} \quad (2)$$

Por otra parte, de la ecuación fundamental de la estática de fluidos

$$dp = -\rho(z)g dz \quad (3)$$

y la ecuación de Clapeyron escrita en la forma

$$p(z) = \frac{RT}{M} \rho(z) \quad (4)$$

resulta

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz. \quad (5)$$

En consecuencia, eliminando  $dp/p$  entre las ecs. (2) y (5) se consigue

$$\gamma \equiv -\frac{dT}{dz} = \frac{Mg}{c_p}, \quad (6)$$

que es la expresión del gradiente adiabático de una atmósfera planetaria. Este coeficiente es una constante siempre que  $c_p$  y  $g$  se consideren independientes de  $T$  y  $z$ , respectivamente.

Utilizando los datos de la tabla del enunciado se obtienen los siguientes resultados

$$\gamma(\text{Venus}) = 7,7 \text{ K/km} \quad (7)$$

$$\gamma(\text{Tierra}) = 9,7 \text{ K/km} \quad (8)$$

$$\gamma(\text{Marte}) = 4,8 \text{ K/km.} \quad (9)$$

b) La integración de la ec. (6) proporciona la ecuación lineal

$$T = T_0 - \gamma z, \quad (10)$$

donde  $T_0$  es la temperatura a nivel del suelo ( $z = 0$ ). Sustituyendo (10) en (5) se obtiene

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{R} \frac{dz}{T_0 - \gamma z} = -\frac{c_p}{R} \frac{\gamma dz}{T_0 - \gamma z}, \quad (11)$$

donde se ha empleado la ec. (6). La integración de (11) desde el suelo hasta una altura  $z$  da

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{c_p}{R} \ln \frac{T_0 - \gamma z}{T_0} \quad (12)$$

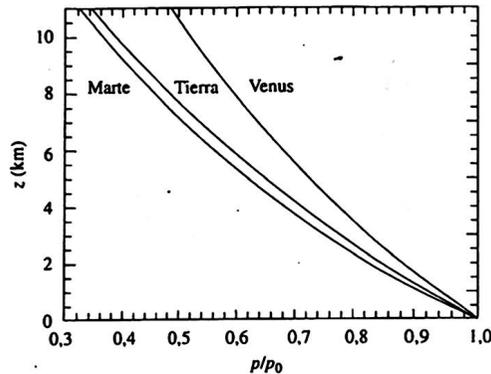




o bien

$$\frac{p}{p_0} = \left(1 - \frac{\gamma z}{T_0}\right)^{c_p/R}, \quad (13)$$

cuya representación aparece en la figura para las tres atmósferas planetarias consideradas.



### Problema 99

La condición de equilibrio termodinámico de un sistema constituido por una gota líquida esférica de radio  $r$  sumergida en el seno de su vapor, a la temperatura  $T$ , está dada por la expresión

$$\mu_l(T, p_l) = \mu_v(T, p_v),$$

donde  $p_l$  es la presión dentro de la gota y  $p_v$  la presión de vapor en el exterior, verificándose la ecuación de Laplace

$$p_l^0 - p_v = \frac{2\gamma}{r},$$

y siendo  $\gamma$  la tensión superficial del líquido.



a) Demuéstrese la ecuación de Kelvin

$$p_v = p_v^0 \exp\left(\frac{2\gamma v_l M}{RT r}\right),$$

en la que  $p_v^0$  es la presión de vapor del líquido correspondiente a una superficie plana ( $r \rightarrow \infty$ ) de separación entre fases,  $v_l$  su volumen específico y  $M$  la masa molecular. Supóngase que el vapor se comporta idealmente.

b) Representese  $p_v$  en función de  $r$  para el agua a  $20^\circ\text{C}$  sabiendo que, a esta temperatura,  $p_v^0 = 17,535 \text{ mm Hg}$ ,  $v_l = 1,002 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $\gamma = 72,75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ .

c) Determinése el radio de las gotitas de agua que se encuentran en equilibrio con vapor de agua a la presión de  $101,31 \text{ kPa}$  y  $98^\circ\text{C}$ , sabiendo que la presión de vapor en el estado de saturación es de  $94,29 \text{ kPa}$ , que  $v_l = 1,042 \text{ cm}^3/\text{g}$  y que  $\gamma = 59,3 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ .

### Solución

a) Consideremos, a temperatura constante, una variación virtual del radio de la gota. Para que se mantenga el equilibrio termodinámico del sistema deberá cumplirse

$$\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p_l}\right)_T dp_l = \left(\frac{\partial \mu_v}{\partial p_v}\right) dp_v, \quad (1)$$

y teniendo en cuenta que

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \quad (2)$$

podemos escribir

$$v_l(T, p_l) dp_l = v_v(T, p_v) dp_v, \quad (3)$$

\* Basado en el artículo de J. Pellicer, M. Dolz y M. J. Hernández publicado en *Revista de Física* 7 (1994) 26.

donde se ha indicado explícitamente que los volúmenes específicos de las fases líquida y vapor deben tomarse a la temperatura  $T$  y a la presión que se especifica en cada caso.

La relación entre  $p_l$  y  $p_v$  viene dada por la ecuación de Laplace

$$p_l - p_v = \frac{2\gamma}{r}, \quad (4)$$

así que (3) se transforma en

$$v_l(T, p_l) \left( dp_v - \frac{2\gamma}{r^2} dr \right) = v_v(T, p_v) dp_v. \quad (5)$$

Si consideramos que la fase líquida es incompresible,

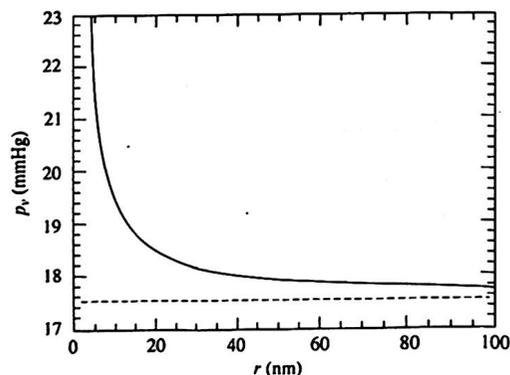
$$v_l(T, p_l) \approx v_l(T, p_v) \quad (6)$$

y la ec. (5) se reduce a

$$(v_v - v_l) dp_v = -v_l \frac{2\gamma}{r^2} dr. \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que  $v_v \gg v_l$  y suponiendo que la fase gaseosa se comporta idealmente, la ecuación anterior da

$$\frac{dp_v}{p_v} = -\frac{2\gamma v_l M}{RT} \frac{dr}{r^2} \quad (8)$$



e integrando se obtiene

$$p_v = p_v^0 \exp\left(\frac{2\gamma v_l M}{RT r}\right) \quad (9)$$

tal como queríamos demostrar.

b) Sustituyendo los valores numéricos del enunciado en la ec. (9) se observa que  $p_v$  difiere apreciablemente de  $p_v^0$  cuando el radio de las gotas es menor de unos 100 nm. Aunque es difícil saber con exactitud hasta qué valor de  $r$  podemos aplicar la ecuación de Kelvin con parámetros del agua macroscópica, es evidente que la gota deberá contener al menos unos cuantos miles de moléculas y esto marca un mínimo de unos 4 nm. La figura pedida se ha realizado, pues, en el intervalo de 4 a 100 nm. La recta en trazo discontinuo muestra el valor de  $p_v^0$ .

c) Despejando  $r$  de la ec. (9) se obtiene

$$r = \frac{2\gamma v_l M}{RT \ln(p_v/p_v^0)} \quad (10)$$

Teniendo ahora en cuenta que  $p_v = 101,31$  kPa y  $p_v^0 = 94,19$  kPa, así como los valores de las otras magnitudes que aparecen en (10), resulta

$$r = 10 \text{ nm}. \quad (11)$$

La humedad relativa  $\phi^0$  se define como el cociente entre la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera  $p_v$  y la presión de vapor saturante a esa temperatura  $p_{\text{sat}}^0$

$$\phi^0 \equiv \frac{p_v}{p_{\text{sat}}^0}$$

### Problema 100



Cuando  $\phi^\circ$  es inferior a 1 (100%) la atmósfera no está saturada de vapor de agua y un volumen de agua líquida en contacto con esta atmósfera tenderá a evaporarse. Por el contrario, cuando  $\phi^\circ$  es superior al 100% se dice que la atmósfera está sobresaturada de vapor de agua y debería producirse la condensación de parte de este vapor hasta que  $\phi^\circ$  fuese igual al 100%, que es el valor que corresponde al equilibrio del agua líquida con su vapor. Sin embargo, esta condensación no siempre sucede porque la energía asociada a la superficie de las gotitas que podrían formarse supone una barrera energética que impide la formación y crecimiento de dichas gotitas.

Cuando  $dn$  moles de agua pasan de la fase vapor a la fase líquida (crecimiento de una gotita) a temperatura y presión constantes, la variación del potencial de Gibbs del sistema es

$$dG = dG_l - dG_v = (\mu_l - \mu_v) dn + \gamma dA,$$

donde  $\gamma$  es la energía libre superficial,  $dA$  la variación de área de la superficie de la gotita asociada a la incorporación de los  $dn$  moles y  $\mu_l$  y  $\mu_v$  son los potenciales químicos del agua en las fases líquida y vapor.

a) Suponiendo que el vapor de agua se comporta idealmente, demuéstrese que en ausencia de efectos superficiales

$$\Delta\mu \equiv \mu_l - \mu_v = -RT \ln \phi^\circ.$$

b) Hállese, en función de  $\phi^\circ$ , la expresión del radio crítico  $r_c$  necesario para que se produzca el crecimiento de una gotita.

c) Determinése la barrera energética  $\Delta G_c \equiv G(r = r_c) - G(r = 0)$  que supone la formación de una gotita de radio  $r_c$  y represéntese  $\Delta G/\Delta G_c$  frente a  $r/r_c$ , siendo  $\Delta G \equiv G(r) - G(0)$  y  $r$  el radio de una gotita cualquiera.

d) Utilizando la ecuación de Kelvin

$$p_{\text{sat}} = p_{\text{sat}}^\circ \exp\left(\frac{2\gamma v_l}{RT r}\right),$$

donde  $v_l$  es el volumen molar del agua, defínase una humedad relativa  $\phi$  en términos de  $p_{\text{sat}}$  y represéntese  $\phi$  en función de  $r$ .

e) Sabiendo que para agua a 25°C y 1 atm,  $\gamma = 72 \times 10^{-3}$  N/m y  $v_l = 18$  cm<sup>3</sup>/mol, calcúlense los valores de  $\Delta\mu$ ,  $r_c$  e  $\Delta G_c$  correspondientes a una atmósfera sobresaturada con  $\phi^\circ = 120\%$ . Determinése también  $\phi$  para  $r = 0,5r_c$  y  $r = 1,5r_c$ .



### Solución

a) El equilibrio líquido-vapor se produce como consecuencia de una compensación entre la disminución energética que suponen las fuerzas intermoleculares en fase líquida y la disminución de entropía que implica también la condensación (principalmente por la reducción del volumen molar). Ahora bien, la disminución de energía no es la misma para todas las moléculas que condensan, pues aquellas que acaban en la superficie líquido-vapor interaccionan con menos moléculas vecinas que aquellas otras que acaban en el interior. La disminución de energía es, por tanto, inferior para las moléculas de la superficie. Frecuentemente despreciamos este efecto y sobrestimamos la disminución de energía (por condensación) de las moléculas superficiales suponiéndola igual a la de las moléculas del interior. Escribamos entonces que la variación del potencial de Gibbs del sistema líquido + vapor en la condensación es

$$dG = (\mu_l - \mu_v) dn = \Delta\mu dn \quad (1)$$

y decimos que el sistema está en equilibrio cuando

$$\Delta\mu = 0. \quad (2)$$

Considerando que el vapor de agua se comporta como un gas ideal, su potencial químico puede expresarse en la forma

$$\mu_v = \mu_v^\circ + RT \ln p_v, \quad (3)$$

donde  $\mu_v^\circ$  es el potencial químico de referencia. Si empleamos la ec. (2) para introducir la presión de vapor saturante como aquella que hace  $\mu_v$  igual a  $\mu_l$ , resulta

$$\mu_l = \mu_v^\circ + RT \ln p_{\text{sat}}^\circ. \quad (4)$$

Así, las ecs. (3) y (4) conducen a

$$\Delta\mu = -RT \ln \frac{p_v}{p_{\text{sat}}^\circ} = -RT \ln \phi^\circ. \quad (5)$$

Obsérvese que cuando el vapor está sobresaturado  $\phi^\circ > 100\%$  e  $\Delta\mu < 0$ , lo que implica espontaneidad en el paso de vapor a líquido.

b) Cuando los efectos superficiales son importantes (tal y como sucede en el problema de la nucleación de gotitas), la ec. (1) debe modificarse en la forma del enunciado

$$dG = \Delta\mu dn + \gamma dA \quad (6)$$

y la situación de equilibrio corresponde ahora a

$$\Delta\mu + \gamma \left( \frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T, p} = 0. \quad (7)$$

Si denotamos por  $V$  y  $r$  el volumen y el radio de la gotita

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, p} \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p} = \frac{2v_l}{r}, \quad (8)$$

siendo  $v_l$  el volumen molar del agua.

Llamando  $r_c$  al radio de una gotita en equilibrio con el vapor sobresaturado, las ecs. (7) y (8) implican

$$r_c = - \frac{2\gamma v_l}{\Delta\mu} \quad (9)$$

y teniendo en cuenta (5) resulta

$$r_c = \frac{2\gamma v_l}{RT \ln \phi^\circ}. \quad (10)$$

Evidentemente, la ec. (10) sólo puede aplicarse cuando  $\phi^\circ > 100\%$ , pues si el vapor no está sobresaturado no puede encontrarse en equilibrio con el líquido y las gotitas se evaporan sea cual sea su radio. Suponiendo  $\phi^\circ > 100\%$ , la ec. (10) implica que las gotitas de radio  $r < r_c$  tienden a evaporarse mientras que las de radio  $r > r_c$  tienden a crecer por condensación de vapor sobre su superficie.

c) Teniendo en cuenta que  $dA = 8\pi r dr$ , las ecs. (6) y (8) permiten escribir

$$dG = \left( \Delta\mu \frac{4\pi r^2}{v_l} + 8\pi\gamma r \right) dr \quad (11)$$

que, integrada desde  $r = 0$  hasta  $r$ , da

$$\Delta G \equiv G(r) - G(0) = \Delta\mu \frac{4\pi r^3}{3v_l} + 4\pi\gamma r^2 \quad (12)$$

o bien, empleando (9),

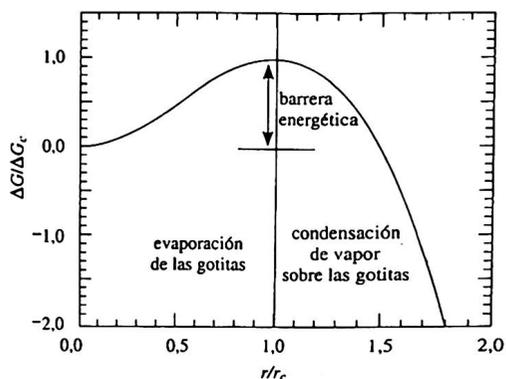
$$\Delta G = - \frac{8\pi\gamma}{3r_c} r^3 + 4\pi\gamma r^2. \quad (13)$$

Por lo tanto, la altura de la barrera energética  $\Delta G_c$ , que supone la formación de una gotita de radio  $r_c$  es

$$\Delta G_c \equiv G(r_c) - G(0) = \frac{4}{3} \pi\gamma r_c^2. \quad (14)$$

Dividiendo miembro a miembro las ecs. (13) y (14) resulta

$$\frac{\Delta G}{\Delta G_c} = -2\left(\frac{r}{r_c}\right)^3 + 3\left(\frac{r}{r_c}\right)^2, \quad (15)$$



ecuación que se ha representado en la figura. De su observación se deduce que el crecimiento de una gotita de radio  $r < r_c$  requiere una variación del potencial de Gibbs positiva y, por tanto, no es un proceso espontáneo. Sin embargo, si de algún modo se consiguiera que el radio de la gotita fuera  $r > r_c$ , entonces la variación del potencial de Gibbs correspondiente a un incremento de su radio sería negativa y la gotita podría crecer originando una nueva fase. Por ejemplo, cuando se sabe que en la atmósfera tenemos vapor sobresaturado que no condensa porque la formación inicial de gotitas es un proceso no espontáneo, podemos facilitar la lluvia lanzando un cohete que disperse partículas (frecuentemente de yoduro de plata) que actúen como núcleos de condensación del vapor sobresaturado. La existencia de estas partículas supone la eliminación de la barrera energética  $\Delta G_c$  y la condensación se produciría siempre que el radio de las partículas sea mayor que  $r_c$ .

d) Hablamos de vapor sobresaturado ( $\phi^\circ > 100\%$ ) cuando  $p_v > p_{sat}^\circ$  y  $\mu_v > \mu_l$ . Ahora bien, hemos visto en el apartado (a) que  $\mu_v = \mu_l$  no representa la situación de

equilibrio en presencia de efectos superficiales. Si estos efectos se tienen en cuenta en la definición de la humedad relativa es fácil ver que  $\phi^\circ > 100\%$  puede significar sobresaturación para unas gotitas pero subsaturación para otras de radio menor. En efecto, definiendo

$$\phi \equiv \frac{p_v}{p_{sat}}, \quad (16)$$

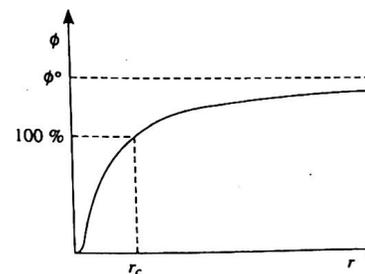
donde  $p_{sat}$  es la presión de vapor de una gotita de radio  $r$  dada por la ecuación de Kelvin, resulta que

$$\phi^\circ = \phi \exp\left(-\frac{2\gamma v_l}{RT r}\right) \quad (17)$$

o bien, por (10),

$$\phi = \phi^\circ (1 - r_c/r) \quad (18)$$

cuya representación (para el caso de interés  $\phi^\circ > 100\%$ ) aparece en la figura. Se pone así de manifiesto que  $\phi < 100\%$  (subsaturación) para gotitas de radios  $r < r_c$ , mientras que  $\phi > 100\%$  (sobresaturación) para gotitas de radios  $r > r_c$ . Evidentemente,  $\phi = 100\%$  para  $r = r_c$ , lo que indica que líquido y vapor están en equilibrio.



e) El cálculo de  $\Delta\mu$  se realiza a partir de la ec. (5) y los datos del enunciado, resultando

$$\Delta\mu = -RT \ln \phi^\circ = 451,7 \text{ J/mol.} \quad (19)$$



Del mismo modo, por (10),

$$r_c = \frac{2\gamma v_l}{RT \ln \phi^o} = 5,7 \times 10^{-9} \text{ m} = 5,7 \text{ nm.} \quad (20)$$

Teniendo en cuenta (14) resulta

$$\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi \gamma r_c^2 = 9,8 \times 10^{-18} \text{ J} = 61 \text{ eV.} \quad (21)$$

Finalmente, usando (18),

$$\phi(0,5r_c) = 0,833 = 83,3 \% \quad (22)$$

$$\phi(1,5r_c) = 1,063 = 106,3 \% \quad (23)$$

## Índice de términos

- 1,2,3-propanotriol 263
- 1,3-propanodiol 261
- 1-butanol 260-61
- 1-propanol 260
- 2-butino 155
- acero 177
- acetato de etilo 184
- acetona 255
- ácido
  - butanoico 260
  - clorhídrico 255
  - etanoico 256, 260
  - fluorhídrico 256
  - metanoico 260
  - nítrico 181-82
  - oleico 188
  - propanoico 260
  - sulfúrico 184
- agua 153, 256
  - calor de vaporización 143, 150
  - capacidad calorífica 44, 252
  - coeficiente de dilatación 44
  - entropía estándar 252
  - equilibrio líquido-vapor 143, 151, 153
  - equilibrio sólido-líquido 160, 162
- aluminio 257
- amoníaco 120, 129, 256
- ángulo de contacto 105, 109
- anilina 255
- argón 256
- ascenso capilar 109
- atmósfera
  - humedad relativa 285
  - modelo adiabático 279
  - terrestre 153
- equilibrio sólido-vapor 158
- potencial de Gibbs de formación 252
- presión de vapor 145, 150
- proceso de expansión 56
- punto de hielo 1, 5-6, 12, 191
- punto de vapor 1, 5-6, 12, 191
- punto triple 5, 7, 160
- tensión superficial 39, 282
- aire 53-54, 56, 153
- alambre metálico
  - dilatación térmica 19, 22
  - ecuación de estado 22, 102, 112
  - entropía 102
  - proceso de tracción 71, 112
  - trabajo de tracción 35, 37

azufre  
   formas alotrópicas 250  
   punto de ebullición normal 2  
 benceno 134, 255  
 bromobenceno 134  
 burbuja 39  
 butanal 260-261  
 butano 260  
 calor  
   de fusión 162  
   de sublimación 158  
   de vaporización 145, 150, 153  
 capacidad calorífica 66  
   a presión constante 84, 87, 95  
   a tensión constante 70, 218  
   a volumen constante 62, 65, 84  
   debida a los electrones libres 98  
   debida a vibraciones atómicas 98  
   límite cuando  $T \rightarrow 0$  K 226  
   en un proceso lineal  $p$ - $V$  48, 49  
 caucho  
   capacidad calorífica 52  
   ecuación de estado 21, 51, 80, 91, 112  
   energía interna 51  
   entropía 91  
   proceso de tracción 113  
 cero absoluto 7  
   inaccesibilidad 223  
 ciclo 204  
   de Carnot 200, 212  
   descrito por un alambre metálico 19  
   ciclo infinitesimal 217  
   descrito por un gas ideal 195, 212  
   reversible 195  
   descrito por un gas real 206  
   ciclohexano 188  
   cloro 206  
   clorobenceno 134  
   cloroformo 255  
   cloruro de metilo 256  
   cociente de Poisson 37  
   coeficiente  
     de dilatación lineal  
       a tensión constante 21, 70, 102, 218  
       a tensión nula 81, 91, 102  
     isobárica 16, 18  
   de dilatación volúmica  
   de un gas de Fermi 233  
   isobárica 16, 24, 26, 84-85, 155  
   de Joule 271  
   de Joule-Kelvin 270, 274  
   cometa Shoemaker-Levy 158  
   compresibilidad isoterma 24, 26, 84, 95  
   de un gas de Fermi 233  
   condensador 115-16  
   constante de equilibrio  $K_p$  268  
   constante dieléctrica 116  
   contacto térmico 62  
   curva de saturación  
     líquido-vapor 155, 160  
     sólido-vapor 158  
   diagrama de fases 180  
   dieléctrico 116  
   dióxido de azufre 256  
   disolución 174-75  
   diluida 172  
   ideal 170, 174-75  
   líquido-líquido 181, 184, 188  
   sólido-sólido 177  
   ecuación  
   de Beattie-Bridgman 272-73  
   de Berthelot 126, 128-29  
   de Callendar-Van Dusen 1

de Clapeyron 28, 69, 96, 168  
 de Clausius 158  
 de Clausius-Clapeyron 143, 146, 148, 149, 152, 154  
 de Dieterici 132, 273  
 de Jurin 112  
 de Kelvin 210, 283, 287  
 de Laplace 39, 210  
   para una gota líquida 108  
 de los procesos adiabáticos  
 de un gas de Van der Waals 82  
 de un gas ideal 196  
 de Redlich-Kwong 126  
 de Redlich-Kwong modificada 134  
 de Van der Waals 28, 83, 120, 123, 126, 132, 138, 139, 206, 252, 270  
 de Van't Hoff 174  
 de Young-Dupré 107  
 del virial 134, 139, 273  
 $TdS$  71  
 energía de Fermi 98, 231  
 entropía 95  
   absoluta 252  
   de mezcla 167  
   de un gas de electrones 230  
   estándar 252  
 equilibrio  
   líquido-vapor 143, 146, 147, 151, 153, 155, 283  
   sólido-líquido 160, 162, 180  
   sólido-vapor 158  
 escala de temperaturas  
   Celsius 1  
   logarítmica 7, 223  
   termodinámica 5, 7  
   estado metaestable 162  
 estaño 257  
 etanal 260  
 etano 256, 260  
 etanol 256, 260  
 éter  
   dietílico 255, 260-61  
   dimetilico 260  
 experiencia  
   Gay-Lussac-Joule 270  
   Joule-Kelvin 270  
 expresión  
   de Rankine 151  
   de Regnault 151  
 factor de compresibilidad 140  
   crítico 125, 126, 129, 132  
 fenol 256  
 ferromagnetismo 245  
 fluido  
   ecuación de estado 24  
   ecuación fundamental de la estática 57, 153, 156, 265  
 freón 11 256  
 freón 12 256  
 freón 14 256  
 freón 21 256  
 freón 22 256  
 fuerzas intermoleculares 259, 260, 270, 287  
 fugacidad 136, 138, 139  
 función  
   de Debye 98, 224  
   de mezcla 188  
 gas  
   ideal 48, 49, 56, 68, 72, 75, 87, 130, 136, 195, 204, 264  
   real 26, 82, 89, 119, 123, 125, 132, 135, 136, 138, 139  
   gas de Fermi 230  
   capacidad calorífica 233  
   coeficientes térmicos 233  
   ecuación de estado 233  
   gota líquida  
   ecuación de Kelvin 210, 283  
   ecuación de Laplace 282  
   esparcimiento sobre una superficie 105  
   gravidad 109  
   helio 272

- hidrógeno 272  
 hierro  
   capacidad calorífica 247  
   formas alotrópicas 247  
 humedad relativa 285  
 índice de politropía 50  
 integral de Fermi 230  
 interacción ion-disolvente 219  
 isoterma crítica 123  
 ley  
   de Charles 54  
   de Dalton 269  
   de Dulong-Petit 86, 224  
   de Hooke 22, 104  
   de Joule 49, 82, 119  
   T3 de Debye 98, 224  
 litio 257  
 magnitudes  
   molares parciales  
   de mezcla 188  
 máquina  
   de Carnot 191, 195  
   térmica 65  
 Marte 280  
 martensita Fe-C 177  
 mercurio 257  
   compresibilidad isoterma 31  
   volumen molar 31  
 metanal 260  
 metano 256  
 metanol 260  
 método numérico 249  
   ceros de una función  
   iteración simple 4, 241, 275  
   Newton-Raphson 27, 214  
   integración numérica  
   regla de Simpson 47  
   regresión lineal 32, 100, 151  
   regresión no lineal 44  
 mezcla  
   binaria ideal 180  
   ideal de gases 165, 167, 268  
   modelo  
     de Born 219  
     de Debye 97  
   módulo de Young  
   adiabático 218  
   isotermo 35, 70, 218  
   molibdeno 180  
   naftaleno 255  
   neón 256  
   nitrobenceno 255  
   nitrógeno 124, 256, 272  
   nucleación 288  
   olla a presión 143  
   oro 99, 257  
   oscilador armónico  
   cuántico 226  
   oxígeno 87, 256  
   punto de ebullición normal 2  
   paradoja del alambre que desaparece 19  
   piridina 255  
   plata 257  
   plomo 257  
   coeficiente de dilatación 84  
   estado superconductor 226  
   potencial 230  
   de Gibbs 87, 113, 149, 252, 287  
   de mezcla 170  
   del gas ideal 94  
   de Helmholtz 87, 92; 97, 103, 105, 109, 114, 116, 172, 174, 228, 230, 239  
   presión  
   de vapor 145, 150  
   osmótica 172, 174-175  
   parcial 268  
   primer principio 44, 48, 52, 55, 60, 67, 73, 75, 76, 168  
   primer y segundo principio 81, 85, 89, 119, 220  
   proceso  
   de carga de un condensador reversible e isotermo 116  
   de compresión volúmica  
   no estático 31, 72  
   de expansión lineal 200  
   de expansión volúmica  
   libre y adiabática 204  
   lineal en un diagrama  $p$ - $V$  57, 265  
   reversible y adiabático 89  
   de intercambio de calor  
   irreversible y adiabático 63  
   reversible y adiabático 66  
   de tracción  
   cuasiestático e isotermo 35  
   reversible e isotermo 52, 113  
   reversible y adiabático 52, 71, 113  
   de transferencia de calor 75  
   politrópico 50  
   producción de entropía 75  
 propanal 260  
 propano 256, 260  
 puente de hidrógeno 259, 261  
 punto crítico 147, 149  
 reacción química  
   variación de entalpía y entropía 251  
 regla de Trouton 255  
 relación  
   de Maxwell 103, 113, 117, 199, 219  
   de Mayer 55, 74, 82, 87, 166, 196, 201, 204, 216  
   generalizada 85, 121  
 rendimiento  
   de un ciclo 195, 200, 206, 212  
   de una máquina térmica reversible 195  
 reversibilidad 68  
 segundo principio  
   enunciado de Kelvin-Planck 61  
   sodio 257  
   sólido  
   calor específico 84  
   coeficiente de dilatación 16  
   metálico 97  
   spin  
   ferromagnetismo 245  
   sistema de spines monodimensional 228  
   temperaturas negativas 9  
   sublimación 268  
   sulfuro de hidrógeno 263  
 temperatura  
   de Boyle 135, 272  
   de Carnot 191  
   de Debye 97-98, 224  
   de ebullición 145, 153  
   de platino 1  
   máxima de inversión 272  
   tensión superficial 105, 109, 282, 286  
   trabajo de expansión superficial 39  
 teoría  
   de Debye-Hückel 174  
 tercer principio 226, 229, 231, 246  
 termistor  
   coeficiente de temperatura 10  
 termómetro  
   de líquido en vidrio  
   error sistemático por dilatación 16  
   error sistemático por sección no uniforme 12  
   de resistencia de platino 1,10  
   de resistencia de semiconductor 10  
 termopar  
   potencia termoeléctrica 9  
 tetracloruro de carbono 134, 255

Tierra 280  
 titanio 180  
 trabajo  
   de compresión volúmica  
     en proceso no estático  
       31, 73  
   de expansión superficial 39  
   de expansión volúmica 39,  
     53, 56, 58, 162  
     por transición de fase 162  
   de tracción 35, 37, 52  
   máximo 65  
 transferencia de calor 75  
 transición de fase  
   de primer orden 149  
     líquido-vapor 143, 145,  
       147, 151, 153, 155, 252,  
       257  
     sólido-líquido 160, 162,  
       257  
     sólido-vapor 158, 268  
   de segundo orden  
     entre formas alotrópicas  
       177, 247, 250  
     ferromagnética 245  
     orden-desorden 239  
 variación  
   de energía interna 162  
   de un dieléctrico 116  
   de un gas real 89  
     en proceso de compresión  
       no estático 73  
     por calentamiento 43, 87  
   de entalpía 87  
   de un gas real 89  
   en una reacción química  
     251  
   de entropía 149, 162  
   de un dieléctrico 116  
   de un foco calorífico 68  
   de un gas ideal 68, 72, 75,  
     87, 197  
   de una placa metálica 75  
   del 2-butino 155  
   del universo 61, 62, 68,  
     75  
   en una reacción química  
     251  
   del potencial de Gibbs  
     en un proceso de dilución  
       170  
 Venus 280  
 volumen  
   molar aparente 182  
   molar medio  
     de una disolución 184  
   variación en proceso de  
     mezcla 184  
   molar parcial 182  
 yoduro de etilo 184