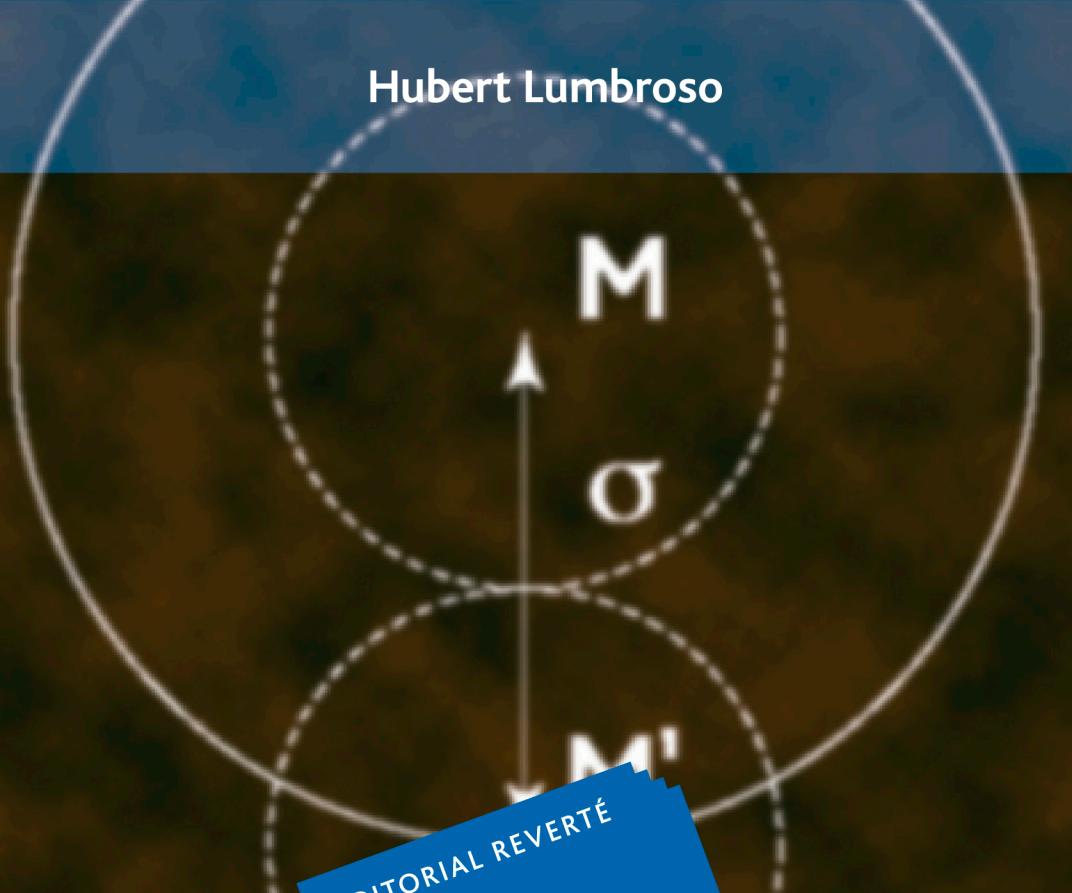


# Termodinámica

## 100 ejercicios y problemas resueltos

SERIE REVERTÉ DE PROBLEMAS

Hubert Lumbroso



A diagram showing a dark brown background with three concentric circles. Inside the innermost circle, there is a vertical arrow pointing upwards from a point labeled  $\sigma$ . Above this arrow is the letter  $M$ , and below it is the letter  $M'$ . The middle circle contains the symbol  $\sigma$ .

EDITORIAL REVERTÉ



# **Termodinámica**

## **100 ejercicios y problemas resueltos**



# **Termodinámica**

## **100 ejercicios y problemas resueltos**

**SERIE REVERTÉ DE PROBLEMAS**

**Hubert Lumbroso**



**EDITORIAL  
REVERTÉ**

**Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México**

*Título de la obra original:*

**Thermodynamique**

100 exercices et problèmes résolus

*Edición original en lengua francesa publicada por*

**Ediscience / McGraw-Hill, Paris, France**

Copyright © Ediscience / McGraw-Hill, Paris

*Versión española por*

**Dr. José Casas Vázquez**

Profesor Agregado de Termología  
de la Universidad Autónoma de Barcelona

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1979

ISBN 978-84-291-4077-4

Edición ebook (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2021

ISBN 978-84-291-9049-6

**Propiedad de:**

**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**

Loreto, 13-15. Local B  
08029 Barcelona. ESPAÑA  
Tel: (34) 93 419 33 36  
e-mail: reverté@reverte.com  
www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (Art. 270 y siguientes del Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (CEDRO) vela por el respeto a los citados derechos.

*A mi esposa*



## INTRODUCCIÓN.

*Esta obra de termodinámica va destinada a los estudiantes de los cursos preparatorios de las Escuelas de Ingenieros así como a los del primer ciclo de las Facultades de Ciencias.*

*Se trata del primer fascículo de una nueva colección de libros de física cuyo fin es facilitar a los estudiantes el paso del curso teórico a los problemas de aplicación.*

*La termodinámica es una ciencia delicada, regida por leyes y principios que emplean un formalismo matemático, ciertamente necesario, pero que no debe ocultar el sentido físico de los fenómenos; por esto, después de haber establecido las relaciones termodinámicas, se proponen numerosas aplicaciones que cubren diversos dominios de las ciencias físicas (sistemas químicos, eléctricos, magnéticos. . .) para fenómenos reversibles e irreversibles.*

*Dividida en cinco capítulos, el plan de la obra respeta el contenido de los nuevos programas (1972) del curso de matemáticas superiores. Cada capítulo, precedido de un resumen del curso teórico, contiene numerosos ejercicios y problemas resueltos, variados y escogidos por su carácter formativo. En un apéndice, después de haber expuesto algunas nociones de termodinámica estadística (de Marwell-Boltzmann), se establece el vínculo que existe entre los aspectos clásicos y estadísticos de esta disciplina. Por último se proponen a la reflexión de los estudiantes textos de problemas de revisión.*



# ÍNDICE ANALÍTICO

Capítulo 1.— Temperatura. Ecuación de estado. Coeficientes termoelásticos. Gas perfecto

I	Escalas termométricas	1
II	Ecuación de estado. Coeficientes termoelásticos	3
III	Gas perfecto	5
	Problemas	8

Capítulo 2.— El primer principio. Trabajo, calor, energía interna  $U$ , entalpía  $H$

I	Primer principio. Energía interna	57
II	Expresión de los trabajos intercambiados	58
III	Expresión de los calores intercambiados	59
IV	Expresión de las variaciones de energía interna y de entalpía	60
V	Caso de los gases perfectos	60
	Problemas	62

Capítulo 3.— El segundo principio. Función entropía

I	Transformaciones cíclicas monotermas	133
II	Transformaciones cíclicas ditermas	133
III	Comparación de los ciclos reversibles e irreversibles	135
IV	Transformaciones abiertas. Entropía	137
V	Propiedades de la función entropía S	138
VI	Entropía de un mol de gas perfecto	138
	Problemas	140

**Capítulo 4.— Aplicaciones de los principios termodinámicos. Energía libre y entalpía libre**

I	Expresión matemática de los principios. Parámetros extensivos e intensivos	199
II	Función energía libre $F$ y entalpía libre $G$ . Potencial químico	200
III	Ecuaciones características de la termodinámica	202
	Problemas	204

**Capítulo 5.— Equilibrios físico-químicos. Cambios de fase**

I	Equilibrio de un cuerpo puro bajo dos fases. Cambio de fase	281
II	Equilibrio de un cuerpo puro bajo tres fases. Punto triple	282
III	Equilibrio líquido-vapor. Punto crítico	283
IV	Variación de las funciones $U$ , $H$ , $S$ , $F$ y $G$ en un cambio de fase	285
	Problemas	286

**Apéndice .— Nociones de Termodinámica Estadística**

I	Estados microscópicos y macroscópicos de una colectividad de partículas idénticas	351
II	Obtención del estado de equilibrio de un sistema aislado. Función de partición	354
	Problemas de revisión	359

# ÍNDICE DE PROBLEMAS

## PROBLEMAS DEL CAPÍTULO 1

1.	Escala termométrica lineal	8
2.	Comparación de las escalas centesimal y celsius en un termómetro de resistencia	9
3.	Corrección de la columna de un termómetro	10
4.	Corrección de temperatura en un termómetro de vástago troncocónico	12
5.	Termómetro de gas a presión constante	14
6.	Cálculo de los coeficientes elásticos del gas de Van Der Waals	17
7.	Compresibilidad isoterma de un líquido	19
8.	Relación entre las derivadas parciales de los coeficientes $\alpha$ y $\chi$	20
9.	Determinación de la ecuación de estado de un gas	21
10.	Obtención de la ecuación de estado a partir de los coeficientes $\alpha$ y $\chi$	22
11.	Ecuación de estado y coeficiente de disociación	24
12.	Propiedades termoelásticas del helio. Red de isotermas	25
13.	Ecuación de estado y temperatura crítica — Ecuación reducida	30
14.	Estudio del gas de Van Der Waals en la representación de Amagat ( $T > T_c$ )	33
15.	Coeficientes del virial de un gas de Van Der Waals	38
16.	Teoría cinética del gas perfecto. Velocidad cuadrática	43
17.	Aplicación del teorema del virial a la determinación de la ecuación de estado de un gas perfecto	46
18.	Recorridos libres de las moléculas de un gas perfecto	48
19.	Estudio de la atmósfera terrestre	50

## PROBLEMAS DEL CAPÍTULO 2

1.	Función de estado	62
2.	Expansión isoterma de un gas perfecto	63
3.	Compresión adiabática de un gas perfecto	64

## XII Índice de problemas

4.	Coeficientes calorimétricos y ecuaciones de las adiabáticas de un gas perfecto	66
5.	Trabajo y coeficientes $\alpha$ y $\chi$	69
6.	Cálculo de trabajos intercambiados	71
7.	Estudio del ciclo de Lenoir	74
8.	Verificación del principio de la equivalencia	76
9.	Calor específico y cantidad de calor	81
10.	Variación de los calores de reacción con la temperatura	82
11.	Aplicación del primer principio a las reacciones químicas. Energía de enlace	84
12.	Medidas calorimétricas	86
13.	Variación de energía interna en el calentamiento de un gas	89
14.	Trabajo isotermo: Gas real y gas perfecto	90
15.	Compresiones y expansiones sucesivas de un gas perfecto	93
16.	Transformación politrópica: calor, trabajo, diagrama ( $W, Q$ )	95
17.	Transformación en recipiente cerrado de un sistema no aislado	102
18.	Transformación en recipiente cerrado de un sistema aislado	104
19.	Medida de $\gamma$ por el método de Clement-Desormes	105
20.	Expansión isentálpica de Joule-Thomson	108
21.	Expansión irreversible en el aire	111
22.	Transformación irreversible en el vacío	115
23.	Estudio de un compresor	117
24.	Congelador de amoníaco	123

## PROBLEMAS DEL CAPÍTULO 3

1.	Entropía y energía interna. Ley de Joule	140
2.	Entropía de un gas perfecto en función de las variables $T, V$ .	141
3.	Variación de la entropía del universo por contacto de un cuerpo con una fuente de calor	143
4.	Entropía de un gas cuya capacidad calorífica depende de la temperatura	144
5.	Expansión de Joule. Variación de entropía	145
6.	Expansión adiabática en el vacío. Variación de entropía	147
7.	Variación de entropía a lo largo de $N$ transformaciones reversibles sucesivas	148
8.	Variación de la entropía de un sistema aislado en recipiente cerrado	150
9.	Entropía de mezcla y de difusión	153
10.	Ciclo irreversible monotermo	160
11.	Determinación del rendimiento de un ciclo. Variación de entropía	162

12.	Rendimiento de un motor térmico de aire	165
13.	Rendimiento del ciclo de carnot. Aplicación a la radiación térmica	169
14.	Máquina frigorífica	173
15.	Bomba de calor	175
16.	Diagramas entrópicos	177
17.	Máquina térmica en contacto con tres fuentes. Ciclos motor y frigorífico	182
18.	Entropía de una colectividad de átomos paramagnéticos	186
19.	Transformaciones irreversibles y reversibles en recipiente cerrado	189

## 'ROBLEMAS DEL CAPÍTULO 4

1.	Relaciones entre coeficientes calorimétricos y coeficientes termoelásticos. Aplicaciones	204
2.	Ecuaciones de Maxwell. Aplicación	207
3.	Relaciones de Clapeyron. Aplicaciones	210
4.	Energía interna y expansión de Joule de un gas real	216
5.	Gas real. Desviaciones de la relación de Mayer del gas perfecto	219
6.	Energía libre y trabajo isotermo de un gas	221
7.	Entalpía libre y trabajo máximo	223
8.	Estudio termodinámico de la tracción de una barra	226
9.	Variación de la temperatura de un hilo de torsión	230
10.	Calores específicos de un gas paramagnético imanado. Velocidad del sonido	234
11.	Coeficiente de Joule- Thomson. Temperatura de inversión	240
12.	Mezcla de gases perfectos. Potencial químico	243
13.	Enfriamiento de una sal paramagnética por desimanación adiabática	246
14.	Pila reversible hidroeléctrica	250
15.	Relación de Gibbs-Helmholtz. Pila de combustible	254
16.	Estudio termodinámico del condensador. Electrostricción	258
17.	Estudio termodinámico de la radiación	264
18.	Sistema trivalente. Lámina piezoeléctrica	267
19.	Par termoeléctrico. Efectos Peltier y Thomson	271
20.	Tensión superficial de un líquido	275

## 'ROBLEMAS DEL CAPÍTULO 5

1.	Variación de las funciones $U$ y $H$ a lo largo del cambio de fase de un cuerpo puro	286
----	--	-----

## XIV Indice de problemas

2.	Variación de entropía en el transcurso de un cambio de fase	287
3.	Liquefacción de helio	289
4.	Fusión y vaporización. Diagramas de equilibrio ( $P, t$ )	291
5.	Vapor seco y vapor saturado	296
6.	Influencia de la temperatura sobre el equilibrio líquido-vapor	300
7.	Expansión isoterma de una mezcla líquido-vapor	304
8.	Evaporación del agua	307
9.	Energía interna y entropía de una mezcla líquido-vapor	311
10.	Calores específicos a lo largo de la curva de saturación	315
11.	Estudio del ciclo de un fluido refrigerante	321
12.	Punto triple y calor de vaporización del arsénico	324
13.	Punto triple y diagrama entálpico	326
14.	Sub fusión del fósforo	330
15.	Isotermas de Van Der Waals a temperaturas $T < T_c$ Estados correspondientes	333
16.	Curva de Mathias. Tubos de Matterer. Punto crítico	337
17.	Estudio de la formación de una niebla	342
18.	Cambio de estado de un metal superconductor	347

# **Termodinámica**

## **100 ejercicios y problemas resueltos**



## CAPÍTULO 1

# TEMPERATURA. ECUACIONES DE ESTADO. COEFICIENTES TERMOELÁSTICOS. GASES PERFECTOS.

### 1. ESCALAS TERMOMÉTRICAS

• Consideremos un sistema caracterizado por dos variables independientes,  $x$  e  $y$ , por ejemplo. Cuando los valores de  $x$  e  $y$  permanecen constantes, en tanto que el medio exterior no es modificado, se dice que el sistema está en *equilibrio térmico*. Se asigna entonces al sistema la *temperatura*  $\theta$ , que depende evidentemente del par de variables  $x$ ,  $y$ .

• Un termómetro es un sistema en el que se mantiene constante una de las variables (la  $y$  por ejemplo); se lleva el termómetro al equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura  $\theta$  se busca. La temperatura de equilibrio  $\theta$  no depende más que de la variable termométrica  $x$  (que puede ser el volumen de un fluido, la presión de un fluido, la resistencia de un hilo, . . .). La relación  $\theta(x)$  define la escala de temperaturas.

#### 1º Escala centesimal (con dos puntos fijos)

La escala centesimal lineal viene definida por la función termométrica

$$\theta = ax + b \quad (1)$$

en la que  $a$  y  $b$  se determinan por dos puntos fijos elegidos arbitrariamente; se asigna:

—la temperatura 0 cuando el termómetro está en hielo fundente, saturado de aire y a la presión atmosférica normal;

—la temperatura 100 cuando el termómetro está en vapor de agua hirviendo, a la presión atmosférica normal.

Si se designan por  $x$ ,  $x_0$  y  $x_{100}$  los valores de la variable termométrica a las temperaturas  $\theta$ , 0 y 100, respectivamente, la relación (1) se escribe

$$0 = ax_0 + b \quad y \quad 100 = ax_{100} + b$$

De aquí se deduce que  $a = \frac{100}{x_{100} - x_0}$  y  $b = -\frac{100 x_0}{x_{100} - x_0}$ , y llevando estos valores a la relación (1),

$$\theta = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$

Inversamente, la magnitud  $x$  es una función lineal de la temperatura  $\theta$ :

$$x = x_0 (1 + K\theta) \quad \text{con} \quad K = \frac{x_{100} - x_0}{100 x_0} = -\frac{1}{b}.$$

- Observemos que los termómetros que utilizan la escala centesimal no pueden medir, sino solamente señalar la temperatura  $\theta$  (a causa de la elección arbitraria de las temperaturas 0 y 100).

### 2º Escala absoluta (con un punto fijo)

- Consideremos un termómetro de gas;

—a presión constante ( $p = p_0$ ), el volumen  $v$  es función lineal de  $\theta$  :

$$v = v_0 (1 + \alpha\theta); \quad (2)$$

—a volumen constante ( $v = v_0$ ), la presión  $p$  es función lineal de  $\theta$  :

$$p = p_0 (1 + \beta\theta). \quad (3)$$

La experiencia muestra que, cuando la presión inicial  $p_0$  del gas es muy débil (el gas se comporta como un gas perfecto), todos los termómetros de gas definen la misma escala de temperatura  $\theta$ , llamada entonces temperatura Celsius o legal, cualquiera que sea la naturaleza del gas empleado; si  $p_0 \rightarrow 0$ , los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  tienden hacia el valor común

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15}.$$

- Designando por  $x$  la variable termométrica, las relaciones (2) y (3) se escriben de modo más general

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} x = x_0 \left( 1 + \frac{\theta}{273,15} \right).$$

Hagamos  $T = \frac{\theta}{(K)} + 273,15$  = temperatura absoluta; de donde

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} x = x_0 \frac{T}{273,15}, \text{ o sea } T = 273,15 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{x}{x_0}.$$

Consideremos en este caso la función termométrica de un punto fijo  $T = Ax$ , en la que el coeficiente  $A$  se define atribuyendo arbitrariamente al punto triple del agua la temperatura  $T = 273,16$  K (o  $\theta = 0,01$  °C). Si se designa por  $x_t$  el valor de la variable termométrica en el punto triple del agua, la función termométrica se escribe

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{x}{x_t}$$

Por ejemplo, en el caso de un termómetro a volumen constante:

$$T = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_t}.$$

Estas relaciones muestran que  $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{T} = \text{const}$ ; esta constante es independiente de la naturaleza del gas.

- Observemos que la escala absoluta definida de este modo coincide perfectamente con la escala termodinámica definida a partir del ciclo de Carnot: la temperatura  $T$  es una magnitud que se puede medir.

## II. ECUACIÓN DE ESTADO. COEFICIENTES TERMOELÁSTICOS

### 1º Ecuación de estado

Un sistema está caracterizado en el equilibrio por los valores de las variables independientes  $x$  e  $y$ . Como la temperatura  $T$  del sistema es función de  $x$  e  $y$ , existe una relación entre las tres variables  $x$ ,  $y$  y  $T$ :

$$f(x, y, T) = 0 \quad \text{llamada } \textit{ecuación de estado}.$$

Esta ecuación característica del sistema permite determinar una de las magnitudes  $x, y$  o  $T$ , si se conocen las otras dos. Observemos que se pueden escoger como variables independientes tanto el par  $(x, y)$  como el par  $(x, T)$  o el  $(y, T)$ .

Ejemplos:

- la ecuación de estado de un fluido de masa dada relaciona entre sí la

## 4 Termodinámica

presión  $p$ , el volumen  $v$  y la temperatura absoluta  $T$  del fluido:

$$f(p, v, T) = 0;$$

- la ecuación de estado de un hilo tenso establece una relación entre su tensión  $F$ , su longitud  $l$  y su temperatura  $T$ :

$$f(F, l, T) = 0.$$

### 2º Relación entre derivadas parciales

Designaremos por  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T$  la derivada parcial de  $x$  con respecto a la variable  $y$ , a temperatura  $T$  constante.

Consideremos la ecuación de estado de un sistema:  $f(x, y, T) = 0$ ;

—si se escogen como variables independientes  $y$  y  $T$ , la diferencial de  $x$  se escribe

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T dy + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y dT; \quad (4)$$

—si se escogen como variables independientes  $x$  y  $T$ , la diferencial de  $y$  se escribe

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x dT. \quad (5)$$

Ahora bien, la relación (4) se escribe

$$dy = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} dx - \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} dT; \quad (6)$$

y comparando las expresiones (5) y (6), se obtienen las relaciones generales

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T = 1} \quad y \quad \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y = -1} \quad (7)$$

Permutando los papeles de las variables  $x$ ,  $y$  y  $T$ , se obtienen relaciones análogas.

### 3º Coeficientes termoelásticos

- A partir de la ecuación de estado de un fluido  $f(p, v, T) = 0$ , se pueden prever sus propiedades termoelásticas determinando sus coeficientes termoelásticos positivos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\chi$ :

—el coeficiente de aumento de volumen (dilatación) a presión constante (isobaro), definido por la relación (2), es

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p ;$$

—el coeficiente de aumento de presión a volumen constante (isócoro), definido por la relación (3), es

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v ;$$

—el coeficiente de compresibilidad a temperatura constante (isotermo), definido como la variación relativa del volumen del fluido debido a una variación de presión igual a la unidad, es

$$\chi = - \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T .$$

Ahora bien, la relación (7) se escribe en el caso de un fluido

$$\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = -1 ;$$

de donde se deduce la relación general entre los coeficientes termoelásticos:

$$\boxed{\frac{\chi\beta}{\alpha} = \frac{1}{p}}$$

- Los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  se pueden determinar gráficamente con la ayuda de las isotermas de Amagat de ecuación  $pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$ . En el caso de presiones inferiores a 2 atmósferas, las isotermas tienen por ecuación  $pv = A + Bp$  y vienen representadas por una recta de pendiente  $B$  en el diagrama de Amagat ( $pv$   $p$ ).

### III. GAS PERFECTO

#### 1° Ecuación de estado

Se ha visto en (I, 2°) que para un gas real se tiene

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{T} = \text{cte.}$$

Un gas es perfecto si obedece rigurosamente a las leyes límites de los gases reales: para un gas perfecto, cualesquiera que sean  $p$  y  $T$ , se tendrá

$$\frac{pv}{T} = \text{cte} ;$$

la constante es designada por  $R$  para 1 mol (1 mol =  $\mathfrak{N}$  moléculas =  $6 \cdot 10^{23}$  moléculas). Así, pues, la ecuación de estado de un mol de gas perfecto se escribe

$$\frac{pv}{T} = R \quad \text{ó} \quad pv - RT = 0 \quad y \quad \boxed{pv - nRT = 0} \quad \text{para } n \text{ moles.}$$

## 2º Coeficientes termoelásticos

De acuerdo con la ecuación de estado, se obtiene

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad y \quad \chi = \frac{1}{p}.$$

## 3º Teoría cinética

Un gas está formado por partículas (moléculas) eléctricamente neutras, en movimiento incessante. En el caso de un gas perfecto,

- las dimensiones de las moléculas son infinitamente pequeñas comparadas con las distancias intermoleculares.

- las moléculas no ejercen entre sí fuerza alguna fuera de los choques: las fuerzas intermoleculares se suponen nulas.

En este caso, la presión del gas es debida únicamente a los choques de las moléculas, de masa  $m$ , contra las paredes. Se demuestra que la presión del gas está ligada al número  $n_1$  de moléculas por unidad de volumen y a la velocidad cuadrática media de las moléculas por medio de la expresión

$$\boxed{p = \frac{1}{3} n_1 mu^2} \quad (\text{cfr: Ejercicio I-17})$$

Si se considera un mol de gas, la densidad molecular será

$$n_1 = \frac{\text{número de moléculas}}{\text{volumen}} = \frac{\mathfrak{N}}{V}$$

Se deduce que

$$pV = \frac{1}{3} \mathfrak{N} mu^2 ;$$

ahora bien,  $\mathfrak{N} m = M$  = masa molar del gas, luego

$$\boxed{pV = \frac{1}{3} Mu^2}$$

Introduzcamos la energía cinética media de traslación de las moléculas del gas:

$$E_c = \frac{1}{2} (M) u^2 ; \text{ luego } pV = \frac{2}{3} E_c.$$

Si comparamos con la ecuación de estado del gas, se obtiene la energía cinética de un mol:

$$\boxed{E_c = \frac{3}{2} RT}$$

y, por consiguiente, la de una molécula:  $e_c = \frac{3}{2} \frac{RT}{\mathcal{V}} = \frac{3}{2} kT$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann.

De este modo, la energía cinética de las moléculas de un gas perfecto (luego  $u$ ) no depende más que de la temperatura  $T$  del gas.

**Nota:** Los gases reales obedecen a menudo a la ecuación de estado de Van der Waals:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) - RT = 0,$$

que introduce, con respecto a la ecuación  $pV - RT = 0$  del gas perfecto, dos términos correctivos

—uno,  $\frac{a}{v^2}$ , con las dimensiones de una presión, que tiene en cuenta las fuerzas intermoleculares;

—el otro,  $b$ , con las dimensiones de un volumen, que tiene en cuenta el volumen propio de las moléculas.

## PROBLEMAS DEL CAPÍTULO 1

### 1 – ESCALA TERMOMÉTRICA LINEAL

Un termómetro de mercurio, graduado linealmente, es sumergido en hielo fundente; el mercurio queda enrasado en la división  $-2$ . En vapor de agua hirviente, a la presión de  $76$  cm de mercurio, queda enrasado en la división  $+103$ .

$1^\circ$  En un baño tibio, el mercurio alcanza la división  $n = +70$ . Determinar la temperatura  $\theta$  del baño, indicada por este termómetro.

$2^\circ$  De manera más general, determinar la corrección a efectuar sobre la lectura de la división  $n$ , en la forma  $\theta - n = f(n)$ . Deducir la temperatura  $\theta$  para la que no es necesaria ninguna corrección.

#### Solución

$1^\circ$  Se elige como magnitud termométrica el número  $n$  de la división en la que queda enrasado el mercurio. La relación termométrica lineal  $\theta = f(n)$  se escribe

$$\theta = an + b . \quad (1)$$

–En el hielo fundente ( $\theta = 0^\circ\text{C}$ ),  $0 = an_0 + b$ .

–En el vapor de agua hirviente ( $\theta = 100^\circ\text{C}$ ),  $100 = an_{100} + b$ .

De aquí se deduce que

$$a = \frac{100}{n_{100} - n_0} \quad \text{y} \quad b = - \frac{100 n_0}{n_{100} - n_0}.$$

Por consiguiente, la relación (1) se escribe

$$\boxed{\theta = 100 \cdot \frac{n - n_0}{n_{100} - n_0}}$$

*Aplicación numérica:*  $n_0 = 2$ ,  $n_{100} = +103$ ,  $n = 70$ , se obtiene  $\theta = 68,57^\circ\text{C}$

2º La corrección a efectuar es

$$\theta - n = n(a - 1) + b, \text{ según la relación (1),}$$

o sea

$$\theta - n = \frac{n [100 - (n_{100} - n_0)] - 100 n_0}{n_{100} - n_0}. \quad (2)$$

La corrección termométrica es pues una función lineal de la graduación  $n$ . No habrá que efectuar corrección alguna si  $\theta - n = 0$ , luego

$$n = \theta = \frac{100 n_0}{100 - (n_{100} - n_0)}$$

de acuerdo con la relación (2).

*Aplicación numérica:* Se obtiene  $\theta = 40^\circ\text{C}$ .

## 2 – COMPARACIÓN DE LAS ESCALAS CENTESIMAL Y CELSIUS EN UN TERMOMÉTRO DE RESISTENCIA

La ecuación termométrica de un termómetro de resistencia de platino es, entre  $0^\circ\text{C}$  y  $630^\circ\text{C}$ , de la forma

$$R = A_0 + A_1 t + A_2 t^2,$$

en donde  $R$  designa la resistencia del hilo de platino a la temperatura Celsius  $t$ .

Se dan los siguientes valores:

$$\begin{aligned} A_0 &= 2 \Omega, \\ A_1 &= 8,12 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot {}^\circ\text{C}^{-1}, \\ A_2 &= -1,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot {}^\circ\text{C}^{-2}. \end{aligned}$$

1º Expresar la diferencia  $\theta - t$  entre la temperatura centesimal lineal  $\theta$  definida por este termómetro y la temperatura legal Celsius  $t$ , en función de  $t$ .

*Aplicación numérica:*  $t = 80^\circ\text{C}$ .

2º Determinar a qué temperatura  $t_1$  la diferencia  $\theta - t$  pasa por un valor máximo. Deducir esta diferencia máxima.

**Solución**

1º La temperatura centesimal  $\theta$  viene definida por la relación

$$\frac{\theta}{100} = \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0} \quad \text{con} \quad R = A_0 + A_1 t + A_2 t^2, \\ R_0 = A_0, \\ R_{100} = A_0 + 100 A_1 + 10000 A_2.$$

De ahí se deduce que

$$\theta = 100 \frac{A_1 t + A_2 t^2}{100 A_1 + 10000 A_2} \quad \text{o} \quad \theta = \frac{A_1 t + A_2 t^2}{A_1 + 100 A_2}.$$

La diferencia entre las temperaturas centesimal y Celsius es pues

$$\theta - t = \frac{A_1 t + A_2 t^2 - t(A_1 + 100 A_2)}{A_1 + 100 A_2},$$

$$\text{o} \quad \theta - t = \frac{A_2 t (t - 100)}{A_1 + 100 A_2};$$

$$\text{o bien} \quad \boxed{\theta - t = 1,5 \cdot 10^{-4} t (100 - t)}. \quad (1)$$

*Aplicación numérica:*  $t = 80^\circ\text{C}$ ; se obtiene  $\theta - t = 0,240^\circ\text{C}$ .

2º La diferencia  $\theta - t$  es máxima cuando el producto  $t(100 - t)$  es máximo; ahora bien, se trata del producto de dos términos cuya suma es constante e igual a 100; este producto es por consiguiente máximo cuando los dos términos son iguales, es decir  $t = 100 - t$ , o sea  $\boxed{t_1 = 50^\circ\text{C}}.$

La diferencia máxima viene dada entonces por la relación (1),

$$(\theta - t)_{\max} = 1,5 \cdot 10^{-4} \times 50(50) = 0,375^\circ\text{C}.$$

### 3 – CORRECCIÓN DE LA COLUMNA DE UN TERMÓMETRO

Un termómetro de mercurio se sumerge parcialmente en un baño cuya temperatura  $\theta$  se desea determinar. Cuando se le sumerge hasta la división  $n = 10$  del vástagos, indica  $t = 75,00^\circ\text{C}$ , y cuando se le sumerge hasta la división  $n' = 60$ , indica  $t' = 75,25^\circ\text{C}$ . Deducir la temperatura  $\theta$  del baño en la escala de este termómetro de mercurio: se da la temperatura de la atmósfera  $t_a = 15,00^\circ\text{C}$ .

**Solución**

Sea  $a$  el coeficiente de dilatación aparente del mercurio.

En la experiencia (1), las  $(t - n)$  divisiones a la temperatura exterior  $t_a$  corresponden, si estuviesen en el baño de temperatura  $\theta$ , a un número de divisiones

$$(t - n) \cdot \frac{1 + a\theta}{1 + at_a} \approx (t - n) [1 + a(\theta - t_a)].$$

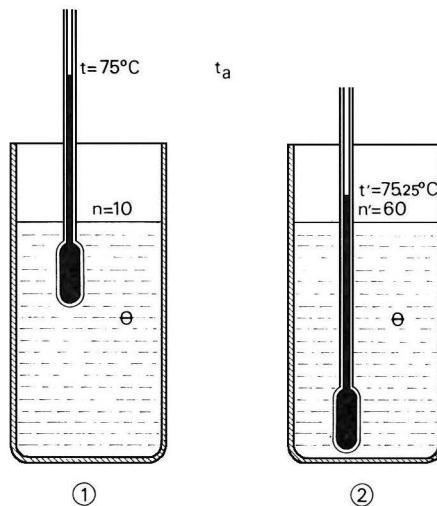


Figura I, 1

La temperatura del baño, en la escala termométrica considerada, es

$$\theta = n + (t - n) [1 + a(\theta - t_a)]$$

o

$$\theta = t + a(t - n)(\theta - t_a).$$

Pero  $\theta \approx t$ , de donde

$$\theta = t + a(t - n)(t - t_a)$$

(1)

En la experiencia (2), se tendrá del mismo modo

$$\theta = t' + a(t' - n')(t' - t_a) \quad (2)$$

*Aplicación numérica:* Las relaciones (1) y (2) se convierten en

$$\begin{cases} \theta = 75 + a \cdot 65 \cdot 60 = 75 + 3900 a, \\ \theta = 75,25 + a \cdot 15,25 \cdot 60,25 = 75,25 + 920 a. \end{cases}$$

La resolución de este sistema de dos ecuaciones da el resultado:  $\theta = 75,33^\circ\text{C}$ .

#### 4 – CORRECCIÓN DE TEMPERATURA EN UN TERMÓMETRO DE VÁSTAGO TRONCOCÓNICO

Se considera un termómetro de mercurio cuyo vástago troncocónico lleva graduaciones regularmente espaciadas. En la división 0, el diámetro del vástago es  $d_0 = 0,500 \text{ mm}$  y, en la división 100, es  $d_{100} = 0,510 \text{ mm}$ . Calcular la corrección  $\theta - n = f(n)$  a efectuar en la lectura de la graduación  $n$  cuando el termómetro está sumergido en un baño de temperatura  $\theta$ .

*Aplicación numérica:* Determinar  $\theta$  cuando el mercurio está enrasado en la división 30.

##### Solución

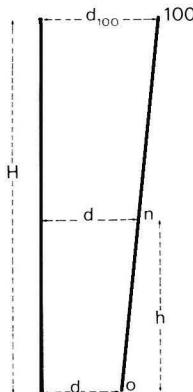


Figura I, 2

La magnitud termométrica es aquí el volumen aparente  $V$  del mercurio. La temperatura viene entonces definida por la relación

$$\frac{\theta}{100} = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \quad (1)$$

Recordemos que el volumen de un tronco de cono de revolución de altura  $h$ , limitado por las secciones circulares de diámetro  $D$  y  $d$ , es

$$\frac{\pi h}{12} (D^2 + d^2 + Dd).$$

El volumen del mercurio comprendido entre las secciones de graduación 0 y  $n$  es pues

$$V - V_0 = \frac{\pi h}{12} (d^2 + d_0^2 + dd_0) ; \quad (2)$$

y el volumen del mercurio comprendido entre las secciones de graduación 0 y 100 es

$$V_{100} - V_0 = \frac{\pi H}{12} (d_{100}^2 + d_0^2 + d_{100}d_0). \quad (3)$$

Ahora bien, el diámetro  $d$  de una sección del vástago es una función lineal de la graduación  $n$ :

$$d = d_0 (1 + k_n) ; \quad (4)$$

en particular, en la división 100 el diámetro del vástago es

$$d_{100} = d_0 (1 + k . 100) ; \quad (5)$$

de aquí  $k = \frac{d_{100} - d_0}{100 d_0} = 2 \cdot 10^{-4}$  (la constante  $k$  tiene un valor pequeño).

Teniendo en cuenta las expresiones (2), (3), (4) y (5), la relación (1) se escribe entonces

$$\frac{\theta}{100} = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} = \frac{h}{H} \cdot \frac{d_0^2 (1 + kn)^2 + d_0^2 + d_0^2 (1 + kn)}{d_0^2 (1 + k . 100)^2 + d_0^2 + d_0^2 (1 + k . 100)}.$$

Pero  $(1 + kn)^2 \approx 1 + 2kn$ ; además,  $\frac{h}{H} = \frac{n}{100}$  (proporcionalidad entre las

alturas y el número de graduaciones, ya que, por hipótesis, el vástago está graduado en divisiones de igual longitud).

Finalmente se tiene

$$\frac{\theta}{100} = \frac{n}{100} \cdot \frac{(1 + 2kn) + 1 + (1 + kn)}{(1 + 200k) + 1 + (1 + 100k)} = \frac{n}{100} \cdot \frac{3 + 3kn}{3 + 300k};$$

de donde se deduce

$$\theta = n \frac{(1 + kn)}{(1 + 100k)};$$

luego

$$\theta - n = \frac{n + kn^2}{1 + 100k} - n = \frac{kn(n - 100)}{1 + 100k};$$

pero como  $100k$  es despreciable frente a 1, la corrección de temperatura es por último

$$\boxed{\theta - n \approx kn(n - 100)}.$$

*Aplicación numérica:*  $n = 30$ ;  $k = 2 \cdot 10^{-4}$ ; se obtiene  
 $\theta = n[1 + k(n - 100)] = 29,58^\circ\text{C}$ .

## 5 – TERMÓMETRO DE GAS A PRESIÓN CONSTANTE

El gas carbónico, que obedece a la ecuación de Van der Waals

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

se emplea en un termómetro de gas a presión constante:  
 $p_0 = 10^5 \text{ N/m}^2$ .

1º Expresar la temperatura  $\theta$  indicada por el termómetro, en la forma  $\theta = t(1 + \epsilon)$ , siendo  $t$  la temperatura Celsius (o temperatura legal).

2º ¿Qué temperatura indica este termómetro de gas sumergido en agua a  $t = 80^\circ\text{C}$ ? ¿Cuál es el error relativo? Se harán las aproximaciones necesarias.

Se dan las constantes referidas a un mol de gas:

$$a = 0,36 \text{ S.I.} \quad y \quad R = 8,32 \text{ S.I.}$$

**Solución**

1° A presión constante, la variable termométrica es el volumen del gas; la temperatura  $\theta$  definida por este termómetro es entonces

$$\theta = 100 \cdot \frac{v - v_0}{v_{100} - v_0}, \quad (1)$$

siendo  $v_0$ ,  $v_{100}$  y  $v$  los valores respectivos del volumen del gas cuando el termómetro está en hielo fundente saturado de aire, en vapor de agua hirviendo, y en el sistema a la temperatura  $\theta$ .

- Ahora bien, según la ecuación de estado, se tiene

$$v = \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}} + b.$$

Como la presión interna es despreciable frente a la presión  $p$  del gas,  $\frac{a}{v^2} \ll p$ , se puede escribir

$$v \approx \frac{RT}{p} \left( 1 - \frac{a}{pv^2} \right) + b = \frac{RT}{p} - \frac{aRT}{p^2v^2} + b.$$

Por otro lado,  $\frac{aRT}{p^2v^2} \approx \frac{a}{RT}$  ya que, en primera aproximación, se tiene  $pv \approx RT$ .

La magnitud termométrica a presión constante está pues ligada a la temperatura  $T$  por medio de la relación aproximada

$$v \approx \frac{RT}{p} - \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T} + b \quad (2)$$

Teniendo en cuenta la relación (2), la ecuación (1) se puede escribir entonces

$$\theta = 100 \cdot \frac{\frac{R}{p}(T - T_0) - \frac{a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}{\frac{R}{p}(T_{100} - T_0) - \frac{a}{R}\left(\frac{1}{T_{100}} - \frac{1}{T_0}\right)},$$

$$\text{o} \quad \theta = 100 \cdot \frac{(T - T_0) \left( \frac{R}{p} + \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{TT_0} \right)}{(T_{100} - T_0) \left( \frac{R}{p} + \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T_{100}T_0} \right)} ; \quad (3)$$

ahora bien

$$\frac{T - T_0}{T_{100} - T_0} = \frac{t}{100}$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\frac{R}{p} + \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{TT_0}}{\frac{R}{p} + \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T_{100}T_0}} &= \frac{1 + \frac{ap}{R^2 TT_0}}{1 + \frac{ap}{R^2 T_{100}T_0}} \approx 1 + \frac{ap}{R^2 T_0} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{100}} \right) \\ &= 1 + \frac{ap (T_{100} - T_0)}{R^2 TT_0 T_{100}} \end{aligned}$$

(se ha utilizado la formula aproximada  $\frac{1 + \epsilon}{1 + \epsilon'} \approx 1 + \epsilon - \epsilon'$ ).

De acuerdo con la relación (3), se obtiene pues

$$\boxed{\theta = t \left[ 1 + \frac{ap (T_{100} - T)}{R^2 TT_0 T_{100}} \right]} .$$

2º En el agua a  $80^\circ\text{C}$ , el termómetro de gas indica la temperatura

$$\theta = 80 \left( 1 + \frac{0,36 \cdot 10^5 \cdot 20}{(8,32)^2 \cdot 353 \cdot 273 \cdot 373} \right),$$

o sea

$$\theta = 80 \left( 1 + \frac{1}{3450} \right) = 80,023^\circ\text{C}.$$

El error relativo entre la temperatura indicada y la temperatura legal es pues

$$\frac{\theta - t}{t} = \epsilon = \frac{1}{3450} \approx 3^\circ/\text{ooo}.$$

## 6 -- CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES ELÁSTICOS DEL GAS DE VAN DER WAALS

Un mol de gas carbónico obedece a la ecuación de Van der Waals:

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

1° Expresar los coeficientes de dilatación a presión constante  $\alpha$  y a volumen constante  $\beta$ , el volumen  $v$  y temperatura absoluta  $T$  en función de las variables independientes.

2° Hallar la relación general existente entre el coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\chi$ , los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  y la presión  $p$  del gas. Deducir el coeficiente  $\chi$  del gas de Van der Waals.

3° En el caso en que se pueda despreciar la presión interna del gas, demostrar que  $\chi = \frac{v}{R} \frac{\alpha^2}{\beta}$ .

### Solución

1° Diferenciemos, a presión constante, la ecuación de estado del gas:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) dv - (v - b) \frac{2a}{v^3} dv = R dT$$

Con el fin de no conservar más que las variables independientes  $T$  y  $v$ , reemplazemos  $p + \frac{a}{v^2}$  por  $\frac{RT}{v - b}$ ; se tiene por consiguiente

$$dv \left( \frac{RT}{v - b} - \frac{(v - b) 2a}{v^3} \right) = R dT ;$$

de donde se deduce

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

El coeficiente de dilatación isobara  $\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  es pues

$$\boxed{\alpha = \frac{R\nu^2(v - b)}{RT\nu^3 - 2a(v - b)^2}}. \quad (1)$$

Diferenciemos ahora la ecuación de estado del gas, a *volumen constante*:

luego  $dP(v - b) = RdT$  ;

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v - b}. \quad (2)$$

Por otro lado, expresemos  $P$  en función de  $T$  y  $\nu$ :

$$P = \frac{RT}{\nu - b} - \frac{a}{\nu^2};$$

sabiendo que

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

se tiene pues,

$$\beta = \frac{1}{\frac{RT}{\nu - b} - \frac{a}{\nu^2}} \cdot \frac{R}{\nu - b},$$

o sea

$$\boxed{\beta = \frac{R\nu^2}{RT\nu^2 - a(v - b)}}.$$

2º El coeficiente de compresibilidad isotérmica es

$$\chi = - \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T.$$

Teniendo en cuenta las relaciones que definen los coeficientes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\chi$ , la relación matemática  $\left( \frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial \nu} \right)_P = -1$  se escribe

$$-\chi \nu \cdot \beta p \cdot \frac{1}{\alpha \nu} = -1.$$

De aquí se deduce la relación general

$$\boxed{\chi = \frac{\alpha}{p\beta}}.$$

Ahora bien  $\alpha$  viene dado por la relación (1) y, de acuerdo con (2),

$p\beta = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b}$ , el coeficiente de compresibilidad isotérmica del gas de

Van der Waals es por consiguiente

$$\boxed{\chi = \frac{v^2(v - b)^2}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}}.$$

3º En caso de que se pueda despreciar la presión interna del gas, se tiene  $a \approx 0$ ; los coeficientes elásticos son entonces

$$\alpha = \frac{v - b}{Tv},$$

de donde

$$\alpha^2 = \frac{(v - b)^2}{T^2 v^2}; \quad (3)$$

$\beta = 1/T$  (como para un gas perfecto) y

$$\chi = \frac{(v - b)^2}{RTv}. \quad (4)$$

De acuerdo con las relaciones (3) y (4), se tiene

$$\frac{\chi}{\alpha^2} = \frac{Tv}{R} \quad \text{con} \quad T = \frac{1}{\beta};$$

luego

$$\frac{\chi}{\alpha^2} = \frac{v}{\beta R};$$

se ha verificado así que

$$\boxed{\chi = \frac{v}{R} \cdot \frac{\alpha^2}{\beta}}.$$

## 7 – COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA DE UN LÍQUIDO

Un cierto volumen de benceno líquido sufre una compresión a la temperatura constante  $\theta = 10^\circ\text{C}$  y presión atmosférica  $p_0$ . ¿Qué presión  $p_1$  se ha de ejercer para disminuir el volumen del benceno en un 2% de su valor inicial  $v_0$ ?

Se da el coeficiente de compresibilidad isoterma del benceno a 10°C :  $\chi = 9,3 \cdot 10^{-10}$  SI ; 1 atmósfera =  $10^5$  N/m<sup>2</sup>.

### Solución

Se tiene, por definición,  $\chi = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ ; de aquí se deduce el aumento elemental de presión a temperatura constante:

$$dp = -\frac{1}{\chi} \frac{dv}{v}.$$

Integrando se obtiene

$$p_1 - p_0 = -\frac{1}{\chi} \ln \frac{v_1}{v_0};$$

de donde

$$p_1 = \frac{1}{\chi} \ln \frac{v_0}{v_1} + p_0.$$

*Aplicación numérica:*  $v_1 = 0,98 v_0$ , luego

$$p_1 = \frac{1}{9,3 \cdot 10^{-10}} \cdot 20,2 \cdot 10^{-3} + 10^5,$$

o sea,  $p_1 = 218 \cdot 10^5$  N/m<sup>2</sup> o 218 atm.

## 8 – RELACIÓN ENTRE LAS DERIVADAS PARCIALES DE LOS COEFICIENTES $\alpha$ Y $\chi$

Demostrar que para un fluido cualquiera los coeficientes de dilatación isobara  $\alpha$  y de compresibilidad isoterma  $\chi$  están unidos por la relación

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T.$$

### Solución

Se tiene

$$\left( \frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] = - \left[ \frac{1}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial p \cdot \partial T} - \frac{1}{v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right].$$

Por otro lado,

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[ \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{1}{\nu} \frac{\partial^2 \nu}{\partial p \cdot \partial T} - \frac{1}{\nu^2} \left( \frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p$$

De aquí se deduce la relación

$$\boxed{\left( \frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T}$$

## 9 – DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS

La diferencial de la presión de un gas (el nitrógeno, entre 0 y 40 atmósferas) viene dada por la ecuación, referida a un mol.

$$dp = - \frac{RT}{\nu^2} \left( 1 + \frac{2A}{\nu} \right) d\nu + \frac{R}{\nu} \left( 1 + \frac{A}{\nu} \right) dT.$$

Deducir la ecuación de estado del gas en el intervalo de presión considerado.

### Solución

Considerando como variables independientes  $T$  y  $\nu$ , la diferencial de la presión  $p(\nu, T)$  se escribe

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial \nu} \right)_T d\nu + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\nu dT.$$

Integremos con respecto a la variable  $\nu$  :  $p = \int \left( \frac{\partial p}{\partial \nu} \right)_T d\nu + f(T),$

o sea

$$p = - \int \frac{RT}{\nu^2} \left( 1 + \frac{2A}{\nu} \right) d\nu + f(T) = - RT \int \frac{d\nu}{\nu^2} - ART \int \frac{2 d\nu}{\nu^3} + f(T),$$

siendo  $f(T)$  una función arbitraria de la temperatura.

Se tiene pues

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{ART}{v^2} + f(T). \quad (1)$$

Ahora bien, por hipótesis, se tiene

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} \left( 1 + \frac{A}{v} \right) = \frac{R}{v} + \frac{AR}{v^2}, \quad (2)$$

y, de acuerdo con la relación (1),

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} + \frac{AR}{v^2} + \frac{df}{dT}. \quad (3)$$

Comparando las relaciones (2) y (3), se obtiene  $\frac{df}{dT} = 0$  o sea  $f(T) = \text{cte} = K$ .

Por consiguiente, la ecuación (1) se escribe

$$pv = RT \left( 1 + \frac{A}{v} \right) + K.$$

Ahora bien, a presiones bajas, el gas se comporta como un gas perfecto (el producto  $pv \rightarrow 0$  cuando la temperatura  $T \rightarrow 0$ ); de aquí se deduce que  $K = 0$ . La ecuación de estado referida a un mol de gas es pues

$$pv = RT \left( 1 + \frac{A}{v} \right).$$

## 10 – OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO A PARTIR DE LOS COEFICIENTES $\alpha$ Y $\chi$

Medidas experimentales han mostrado que los coeficientes de dilatación isobara  $\alpha$  y de compresibilidad isotérmica  $\chi$  de un mol de un gas se expresan, en función de las variables independientes  $p$  y  $T$ , por medio de las ecuaciones

$$\alpha = \frac{R}{RT + bp} \quad \text{y} \quad \chi = \frac{RT}{p(RT + bp)}$$

( $R$  y  $b$  son constantes).

Hallar la ecuación de estado de este gas referida a un mol.

**Solución**

De la relación que define el coeficiente de dilatación isobara:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p ,$$

se deduce

$$\int \frac{dv}{v} = \int \alpha dT + \ln \varphi(p),$$

donde  $\varphi(p)$  es una función arbitraria de la presión del gas,

o bien

$$\int \frac{dv}{v} = \int \frac{RdT}{RT + bp} + \ln \varphi(p),$$

de donde

$$\ln v = \ln(RT + bp) + \ln \varphi(p),$$

o sea

$$v = (RT + bp) \cdot \varphi(p) . \quad (1)$$

Teniendo en cuenta la relación (1),  $x = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ , se

escribe

$$\frac{RT}{p(RT + bp)} = - \frac{1}{(RT + bp) \varphi} [(RT + bp) \frac{d\varphi}{dp} + b\varphi],$$

o bien, después de simplificar,

$$(RT + bp) \left( \frac{\varphi}{p} + \frac{d\varphi}{dp} \right) = 0 ;$$

o sea  $\varphi dp + p d\varphi = 0$ , es decir  $d(\varphi p) = 0$ ; se tiene pues

$$\varphi \cdot p = \text{cte} = A \quad y \quad \varphi(p) = \frac{A}{p}.$$

Por consiguiente, la ecuación de estado (1) se escribe

$$pv = A(RT + bp).$$

Como a baja presión el gas se comporta como un gas perfecto ( $pv \rightarrow RT$  si  $p \rightarrow 0$ ), de aquí se deduce que  $A = 1$ ;

de donde

$$pv = RT + bp$$

o bien

$$p(v - b) = RT.$$

La ecuación de estado es del tipo de Van der Waals, cuando la presión interna es despreciable.

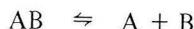
## 11 – ECUACIÓN DE ESTADO Y COEFICIENTE DE DISOCIACIÓN

1º Un gas diatómico, supuesto perfecto, contiene  $n$  moles; se eleva la temperatura de este gas, siendo  $x$  la fracción de disociación de las moléculas en átomos. Escribir la ecuación de estado de la mezcla.

2º *Aplicación:* calcular la fracción de disociación del gas iodhídrico HI, a  $447^{\circ}\text{C}$ , sabiendo que a esta temperatura 12,8 g de este gas ocupan un volumen de 7,3 l a una presión de 1 atmósfera. Se da H = 1; I = 127; la constante molar de los gases perfectos  $R = 8,3$  SI.

### Solución

1º El equilibrio en fase gaseosa se formula así:



El número de moles disociados es  $nx$ ; se obtiene  $\begin{cases} nx \text{ moles de átomos A} \\ y nx \text{ moles de átomos B} \end{cases}$

La mezcla contiene pues en el equilibrio  $\begin{cases} 2nx \text{ moles de átomos} \\ y n(1-x) \text{ moles no} \\ \text{disociados} \end{cases}$

o sea, en total,  $2nx + n(1-x) = n(1+x)$  moles.

La ecuación de estado de la mezcla es pues