

# CAPÍTULO 1º

Principio cero de la termodinámica y temperatura. Ecuaciones de estado.  
Coeficientes termodinámicos importantes. Relaciones diferenciales en termodinámica.

## Resumen de teoría:

### Principio cero de la termodinámica:

- Dos sistemas aislados A y B puestos en contacto prolongado alcanzan el equilibrio térmico.
- Si A y B separadamente están en equilibrio térmico con C, están también en equilibrio térmico entre si. (Propiedad transitiva)

### Temperatura empírica:

$$\theta(x) = 273.16 \frac{x}{x_{PT}}$$

### Ecuaciones de estado importantes:

Gas ideal:

$$pV = nRT$$

Sólido paramagnético (Ley de Curie):

$$TM = HC$$

Gas de Van der Waals:

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

### Coeficientes termodinámicos importantes:

Dilatación cúbica

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Compresibilidad isoterma

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

Piezotérmico

$$\alpha = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

**Problemas:**

1º Los sistemas A y B son sales paramagnéticas con coordenadas  $(H, M)$  y  $(H', M')$  respectivamente, mientras que el sistema C es un gas con coordenadas  $(p, V)$ . Cuando A y C están en equilibrio térmico se cumple:  $nRcH - MpV = 0$ , y cuando lo están B y C se cumple:  $M'pV - nR(c'H' + aM') = 0$ , siendo los símbolos  $n, R, a, c$  y  $c'$

constantes:

- a) ¿Cuáles son las funciones, del par de variables de cada sistema, iguales entre si en el equilibrio térmico?
- b) ¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre los sistemas A y B?

**Solución:**

a) Partiendo de las relaciones entre los sistemas en el equilibrio, las funciones del par de variables iguales entre si en el equilibrio son:

$$\left. \begin{aligned} nRcH - MpV = 0 \rightarrow pV &= \frac{nRcH}{M} \\ M'pV - nR(c'H' + aM') = 0 \rightarrow pV &= \frac{nR(c'H' + aM')}{M'} \end{aligned} \right\} \boxed{pV = \frac{nRcH}{M} = \frac{nR(c'H' + aM')}{M'}}$$

b) La relación en el equilibrio entre los sistemas A y B la extraemos a partir de la relación obtenida en el apartado a):

$$\frac{nRcH}{M} = \frac{nR(c'H' + aM')}{M'} \rightarrow \boxed{\frac{RcH}{M} = \frac{R(c'H' + aM')}{M'}}$$

2º Los sistemas A y B son gases ideales con coordenadas  $(p, V)$  y  $(p', V')$ , respectivamente, y el sistema C es una sustancia elástica de coordenadas  $(F, L)$ . Cuando A y C están en equilibrio térmico se cumple:

$$kpV \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - FR = 0$$

Cuando están en equilibrio térmico A y B se cumple:

$$pV - p'(V' - b) = 0$$

siendo  $b, R, k$  y  $L_0$  constantes. ¿Cuáles son las funciones del par de variables de cada sistema, iguales entre sí en el equilibrio térmico? ¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre los sistemas B y C?

**Solución:** Partiendo de las relaciones de equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} kpV \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - FR = 0 \rightarrow pV &= \frac{FR}{k \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)} \\ pV - p'(V' - b) = 0 \rightarrow pV &= p'(V' - b) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{pV = p'(V' - b) = \frac{FR}{k} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)^{-1}}$$

Partiendo de la relación entre el par de variables de cada sistema en el equilibrio, podemos deducir la relación que expresa el equilibrio térmico entre B y C:

$$\boxed{p'(V' - b) = \frac{FR}{k} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)^{-1}}$$

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 3º Un sólido dieléctrico tiene como variables la polarización , P, y el campo eléctrico E, una sal paramagnética la imanación, I, y el campo magnético H y un gas tiene las coordenadas presión, p, y la densidad  $\rho$ . Cuando están en equilibrio mutuo, el primero y el segundo:

$$\chi_d EH = \beta IP$$

y cuando están en equilibrio el primero y el tercero cumplen la condición:

$$\alpha pP = \rho \chi_d E$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes y  $\chi_d$  es la susceptibilidad dieléctrica del material no conductor. ¿Cuál es la ecuación que expresa el equilibrio térmico entre el segundo y el tercer sistema? Tomando como temperatura empírica la del gas ideal:  $T = MpV / mR$ , donde  $M$  es la masa molecular del gas, determinar las ecuaciones de estado de los tres sistemas. (Carranza)

**Solución:** Despejamos  $\chi_d E$  en las ecuaciones del equilibrio antes citadas:

$$\left. \begin{array}{l} \chi_d EH = \beta IP \rightarrow \chi_d E = \frac{\beta IP}{H} \\ \alpha pP = \rho \chi_d E \rightarrow \chi_d E = \frac{\alpha pP}{\rho} \end{array} \right\} \rightarrow \chi_d E = \frac{\beta IP}{H} = \frac{\alpha pP}{\rho}$$

Por tanto el equilibrio entre el segundo y el tercero es:

$$\boxed{\frac{\beta I}{H} = \frac{\alpha p}{\rho}}$$

En el problema la temperatura empírica del gas es:

$$T = \frac{\alpha p}{\rho}$$

Partiendo que la temperatura empírica del gas ideal es:

$$T = \frac{MpV}{mR} = \frac{Mp}{R} \frac{V}{m} = \frac{Mp}{R\rho} = \frac{M}{R} \frac{p}{\rho}$$

Esto significa que la constante  $\alpha$  es:

$$\alpha = \frac{M}{R}$$

Por tanto la temperatura empírica del gas es:

$$\boxed{T = \frac{M}{R} \frac{p}{\rho}}$$

Por la relación de equilibrio de la sal y el gas sabemos que la temperatura de la sal es:

$$\boxed{T = \beta \frac{I}{H}}$$

Y por ello también sabemos que la temperatura empírica del sólido dieléctrico será:

$$\chi_d E = \frac{\beta IP}{H} = PT \rightarrow \chi_d E = PT \rightarrow \boxed{T = \frac{\chi_d E}{P}}$$

- 4° Tres sistemas, que llamaremos 1, 2 y 3 y que tienen el volumen y la presión como variables mecánicas, se ponen en contacto térmico por parejas. Cuando el primero y el tercero están en equilibrio térmico se cumplen:

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = b p_1$$

y cuando lo están el segundo y el tercero:

$$V_3 (p_2 V_2 - p_3 V_3) = a$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. ¿Cumplen estos tres gases el principio cero? Si lo hacen, ¿Cuáles son las funciones que se igualan en el equilibrio térmico? (Carranza)

**Solución:** Si lo cumplen, ya que existen dos ecuaciones que relacionan las variables de estado de dos sistemas con uno de ellos, y esto implicará que todos los tres sistemas van a estar ligados en el equilibrio por tres ecuaciones. Por tanto las funciones que se igualan en el equilibrio térmico son:

$$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 - p_2 V_2 = b p_1 \\ V_3 (p_2 V_2 - p_3 V_3) = a \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} p_2 V_2 = p_1 V_1 - b p_1 \\ p_2 V_2 = \frac{a}{V_3} + p_3 V_3 \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{p_2 V_2 = p_1 V_1 - b p_1 = \frac{a}{V_3} + p_3 V_3}$$

- 5° Tres gases 1, 2 y 3, cumplen las siguientes ecuaciones cuando se encuentran en equilibrio térmico mutuo entre parejas:

$$\ln V_1 = \frac{\alpha p_2 + \beta V_2}{\alpha p_1} + \ln \alpha \qquad \ln p_3 = \frac{k p_2 + h V_2}{h V_3} + \ln \beta$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k$  y  $h$  son constantes. Determinar las relaciones necesarias entre las constantes para que se cumpla el principio cero y las funciones que definen la temperatura empírica en cada sistema.

**Solución:** Realizamos un par de operaciones algebraicas:

$$\begin{array}{ll} \ln V_1 = \frac{\alpha p_2 + \beta V_2}{\alpha p_1} + \ln \alpha & \ln p_3 = \frac{k p_2 + h V_2}{h V_3} + \ln \beta \\ \ln \frac{V_1}{\alpha} = \frac{\alpha p_2 + \beta V_2}{\alpha p_1} & \ln \frac{p_3}{\beta} = \frac{k p_2 + h V_2}{h V_3} \\ \alpha p_1 \ln \frac{V_1}{\alpha} = \alpha p_2 + \beta V_2 & h V_3 \ln \frac{p_3}{\beta} = k p_2 + h V_2 \end{array}$$

Si las constantes  $k$  y  $h$  son proporcionales a  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, se cumplirá el principio cero:

$$k = m\alpha \qquad h = m\beta$$

Donde  $m$  es una constante de proporcionalidad. Finalmente por igualación y simplificación obtenemos:

$$\boxed{\alpha p_2 + \beta V_2 = \alpha p_1 \ln \frac{V_1}{\alpha} = \alpha V_3 \ln \frac{p_3}{\beta}}$$

Se define la temperatura empírica como  $\theta = \theta(X, Y)$ , en nuestro caso  $\theta = \theta(p, V)$ . Por tanto las funciones que describen la temperatura empírica en los sistemas descritos son:

$$\boxed{\theta_1(p_1, V_1) = \alpha p_1 \ln \frac{V_1}{\alpha}}$$

$$\boxed{\theta_2(p_2, V_2) = \alpha p_2 + \beta V_2}$$

$$\boxed{\theta_3(p_3, V_3) = \alpha V_3 \ln \frac{p_3}{\beta}}$$

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 6° Los valores límites a  $p \rightarrow 0$  del producto  $pV$  en un termómetro de gas a volumen constante, en contacto térmico con dos sistemas,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , son 45.423 y 53.394 Pa·m<sup>3</sup>, respectivamente. Calcúlese la relación de temperaturas  $T(\theta_1)/T(\theta_2)$ , de los dos sistemas. Si el sistema  $\theta_1$  es una célula de punto triple del agua, ¿cuál es la temperatura  $T(\theta_2)$ ?

**Solución:** Partiendo de la definición de temperatura en nuestro caso:

$$\theta = \theta(X, Y) \rightarrow \theta = \theta(p, V) = pV$$

Por tanto la relación de temperaturas:

$$\frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)} = \frac{p_1 V}{p_2 V} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{45.423}{53.394} = 0.851$$

- 7° Supóngase que se define una escala absoluta de temperaturas,  $T'$ , tal que la diferencia entre el punto triple del agua y el cero absoluto son 300 grados. ¿Cuál sería la temperatura del punto de ebullición del agua? (La temperatura del punto de ebullición del agua en la escala absoluta habitual es 373.15K).

**Solución:** Considerando la antigua temperatura en Kelvin, la aplicamos para conocer las temperaturas en la nueva escala absoluta. Utilizamos la siguiente expresión:

$$T(x) = 273.16 \frac{x}{x_3}$$

Colocamos la temperatura del punto triple  $x_3$  de la nueva escala absoluta de temperaturas y consideraremos  $x$  como la temperatura de ebullición del agua en la nueva escala, y  $T(x)$ , resultando la ecuación:

$$373.15 = 273.16 \frac{x}{300} \rightarrow x = 300 \frac{373.15}{273.16} = \underline{409.81}$$

- 8° Un termómetro de gas, a volumen constante, se utiliza para determinar la temperatura absoluta de un sistema. Las lecturas corregidas de la presión en el bulbo cuando, lleno con diversas cantidades de gas, se pone en contacto con agua en el punto triple ( $p_0$ ) y con el sistema ( $p$ ) son:

$p_0$ (mmHg)	1000.00	800.00	500.00	200.00	100.00
$p$ (mmHg)	1296.02	1036.86	648.11	259.30	129.66

Calcúlese la temperatura del sistema en la escala de los gases ideales.

**Solución:** Partiendo de la temperatura del agua en el punto triple y de la expresión:

$$T = T_0 \frac{P}{p_0} = 273.16 \frac{P}{p_0}$$

Determinamos cual es la temperatura calculada del sistema para cada muestra de gas:

$p_0$ (mmHg)	1000.00	800.00	500.00	200.00	100.00
$p$ (mmHg)	1296.02	1036.86	648.11	259.30	129.66
$T$ (K)	354.02	354.04	354.08	354.15	354.18

Haciendo una media aritmética de las temperaturas nos da como resultado aproximado de la temperatura del sistema 354.09 K.

## Julián Moreno Mestre

- 9° Un termistor obedece la ley:

$$R(T) = R_0 e^{B/T}$$

donde  $R_0$  y  $B$  son constantes. Cuando se calibra dicho termistor en el punto triple del agua se encuentra una resistencia  $R_3 = 938.7 \Omega$  y en el punto de vapor  $R_v = 1055.2 \Omega$ . Hallar la temperatura que mide ese termistor cuando su lectura es  $R = 1004,5 \Omega$ .

**Solución:** Planteemos el sistema de ecuaciones exponenciales que se nos plantea para calcular la temperatura que nos piden que mediría el termistor:

$$\left. \begin{aligned} 938.7 &= R_0 e^{B/273.16} \\ 1055.2 &= R_0 e^{B/373.16} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} B &= -119.26 \text{ K} \\ R_0 &= 1452.6 \Omega \end{aligned}$$

Y ahora deducimos la temperatura del termistor sustituyendo las constantes:

$$1004.5 = 1452.6 e^{-119.26/T} \rightarrow T = 324.24 \text{ K}$$

- 10° Un termopar se calibra manteniendo una de sus dos soldaduras en el punto de hielo,  $t_h = 0.00 \text{ }^\circ\text{C}$ , y se obtiene:

$$\varepsilon(t) = \alpha t + \beta t^2$$

donde  $\alpha = 0.04 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  y  $\beta = 4.00 \cdot 10^{-6} \text{ mV}/^\circ\text{C}^2$ . Determinar la fuerza electromotriz que produce dicho termopar cuando una soldadura se encuentra en el punto de vapor,  $t_v = 100.00 \text{ }^\circ\text{C}$  y la otra en el punto de fusión del cinc,  $t_{zn} = 419.53 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Carranza)

**Solución:** La fuerza electromotriz producida por el termopar entre las dos soldaduras será debida a la diferencia de potencial generada en las dos soldaduras a distintas temperaturas:

$$\varepsilon_T = \varepsilon(t_{zn}) - \varepsilon(t_v) = 17.48 - 4.04 = 13.44 \text{ mV}$$

- 11° La resistencia de un termómetro de platino es de  $18.56 \Omega$  en el punto de fusión del estaño y de  $9.83 \Omega$  en el punto triple del agua. En estos mismos puntos las presiones de un termómetro de  $\text{H}_2$  a volumen constante son  $17.2 \text{ atm}$  y  $6.80 \text{ atm}$ . Para otra cantidad de gas en el bulbo se obtiene  $1.85 \text{ atm}$  y  $1.00 \text{ atm}$ . Además, las fuerzas electromotrices de un termómetro cobre-niquel en los mismos puntos son  $9.02 \text{ mV}$  y  $2.98 \text{ mV}$ . Determínese la temperatura de fusión del estaño en las distintas escalas termométricas.

**Solución:** Utilizaremos en los cálculos la expresión:

$$T_{Sn} = 273.16 \frac{X_{Sn}}{X_3}$$

Calcularemos la temperatura ahora en cada termómetro:

$$\text{Termómetro de platino: } T_{Sn} = 273.16 \frac{18.56}{9.83} = \underline{515.76 \text{ K}}$$

$$\text{Termómetro de gas } \text{H}_2: T_{Sn} = 273.16 \frac{12.7}{6.8} = \underline{510.17 \text{ K}}$$

$$\text{Termómetro de otro gas: } T_{Sn} = 273.16 \frac{1.85}{1} = \underline{505.35 \text{ K}}$$

$$\text{Termómetro de Cu-Ni: } T_{Sn} = 273.16 \frac{9.02}{2.98} = \underline{826.81 \text{ K}}$$

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

12° La ecuación de estado de un gas perfecto es:

$$pV = nRT$$

Calcular el coeficiente de compresibilidad isoterma y de dilatación cúbica.

**Solución:** Partiendo de las expresiones diferenciales de dichos coeficientes, derivando determinaremos los mismos:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{Vp} = \frac{1}{T} \rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{T}} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{nRT}{Vp^2} = \frac{1}{p} \rightarrow \boxed{\kappa_T = \frac{1}{p}}$$

13° Un mol de gas real, a presiones moderadas, cumple con la ecuación:

$$p(V - b) = RT$$

Donde  $R$  y  $b$  son constantes. Calcular el coeficiente de compresibilidad isoterma y de dilatación cúbica.

**Solución:** Partiendo de las expresiones diferenciales de dichos coeficientes, derivando determinaremos los mismos:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{Vp} \rightarrow \boxed{\beta = \frac{R}{Vp}} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{Vp^2} \rightarrow \boxed{\kappa_T = \frac{RT}{Vp^2}}$$

14° Hallar el volumen final de 200 g de agua que sufre una compresión isoterma a 0 °C desde 1 bar hasta 300 bar.

Datos:  $\rho(0 \text{ °C}, 1 \text{ bar}) = 999.84 \text{ kg/m}^3 \quad \kappa_T = 0.50885 \text{ Gpas}^{-1}$

**Solución:** Sabiendo que:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{dV}{V} = -\kappa_T dp \rightarrow \ln V = -\kappa_T p + f(T)$$

Como es a temperatura constante, entonces  $f(T) \equiv \text{cte}$ :

$$\ln V = -\kappa_T p + k$$

Partiendo de los datos del problema, determinamos el volumen inicial ocupado por los 200 g de agua:

$$V_i = \frac{m}{\rho} = \frac{200}{999.84} = 0.200032 \text{ L}$$

Y conocido el volumen inicial, convirtiendo las presiones y el coeficiente de compresibilidad a pascuales, obtendremos el volumen final:

$$\left. \begin{array}{l} \ln V_i = -\kappa_T p_i + k \\ \ln V_f = -\kappa_T p_f + k \end{array} \right\} \ln V_f - \ln V_i = -\kappa_T (p_f - p_i) \rightarrow V_f = \exp(\ln V_i - \kappa_T (p_f - p_i))$$

$$V_f = \underline{0.197012 \text{ L}}$$

- 15°** Una vasija contiene 8.450 g de agua a 0°C y el resto de la misma se llena con parafina. Cuando el agua se congela a 0°C, se expulsan 0.620g de parafina. La densidad de la parafina a 20°C es 0.800 g/cm<sup>3</sup> y su coeficiente de dilatación 9.0·10<sup>-4</sup>K<sup>-1</sup>. Calcúlese la densidad del hielo. Considérese la densidad del agua igual a 1g/cm<sup>3</sup>.

**Solución:** Integramos la ecuación diferencial del coeficiente de dilatación lineal de la parafina:

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta \rightarrow \frac{\partial V}{V} = \beta \partial T \rightarrow \ln V = \beta T + f(p) \rightarrow V(T) = f(p) \cdot e^{\beta T}$$

A partir de la expresión de la densidad:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{f(p)} e^{-\beta T}$$

pensemos que al ser un proceso isobárico entonces  $f(p) \equiv cte$ , y que la masa de la parafina es también constante, por tanto la expresión de la densidad de la parafina es:

$$\rho(T) = ke^{-\beta T}$$

Conociendo a 20 °C = 293 K la densidad de la parafina, averiguamos el valor de la constante  $k$ :

$$\rho(293) = ke^{-9 \cdot 10^{-4} \cdot 293} = 0.8 \rightarrow k = 1.041 \text{ kg/L}$$

La densidad de la parafina a 273 K es:

$$\rho(273) = 1.041e^{-9 \cdot 10^{-4} \cdot 273} = 0.814 \text{ g/cm}^3$$

El volumen de parafina desalojado es:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0.620}{0.814} = 0.763 \text{ cm}^3$$

La vasija a 0 °C tenía inicialmente agua líquida y parafina, pero a 0 °C el agua se congela y cambia su densidad cambiando por tanto su volumen, el volumen de parafina expulsado de la vasija es equivalente a la ganancia de volumen del agua al convertirse en hielo. Por tanto el volumen del hielo será:

$$V_{\text{H}_2\text{O(s)}} = V_{\text{H}_2\text{O(l)}} + V = 8.450 + 0.763 = 9.212 \text{ cm}^3$$

Teniendo en cuenta que toda la masa de agua líquida se convierte en hielo, la densidad del hielo es por tanto:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O(s)}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O(s)}}} = \frac{8.450}{9.212} = \underline{\underline{0.917 \text{ g/cm}^3}}$$

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

**16°** Un hilo metálico de  $0.0085 \text{ cm}^2$  de sección, sometido a una fuerza de  $20 \text{ N}$  y a la temperatura de  $20 \text{ °C}$ , está situado entre dos soportes rígidos separados  $1.2 \text{ m}$ .

- a) ¿Cuál es la fuerza recuperadora final si la temperatura se reduce a  $8 \text{ °C}$ ?
- b) Si además de la anterior disminución de temperatura los soportes se acercan  $0.012 \text{ cm}$ , ¿cuál será la fuerza recuperadora final?

Supóngase que en todo momento el hilo se mantiene rectilíneo y que el coeficiente de dilatación lineal y el módulo de Young isoterma tienen valores constantes e iguales a  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  y  $2 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ , respectivamente.

**Solución:** A partir de las correspondientes relaciones diferenciales:

$$\beta_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \quad \varphi = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

Procedemos a integrar las ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} \beta_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F &\rightarrow \beta_L \delta T = \frac{\delta L}{L} & \varphi = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T &\rightarrow \frac{\delta L}{L} = \frac{\delta F}{A\varphi} \\ \beta_L T = \ln L + g(F) & & \ln L = \frac{F}{A\varphi} + f(T) &\rightarrow f(T) = \ln L - \frac{F}{A\varphi} \end{aligned}$$

Tras este proceso podemos distinguir la ecuación de estado más un término constante:

$$\beta_L T = \ln L - \frac{F}{A\varphi} + cte$$

Con un valor inicial, determinamos el valor del término constante.

$$1.5 \cdot 10^{-5} \cdot 293 = \ln 1.2 - \frac{20}{0.85 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{11}} + cte \rightarrow cte = -30227.1$$

Por tanto:

$$\beta_L T = \ln L - \frac{F}{A\varphi} - 0.177808$$

Ahora respondemos a los apartados del ejercicio:

a) Tenemos que calcular la fuerza cuando la temperatura es  $8 \text{ °C}$ .

$$1.5 \cdot 10^{-5} \cdot 281 = \ln 1.2 - \frac{F}{0.85 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{11}} - 0.177808 \rightarrow \underline{F = 50.6 \text{ N}}$$

b) No solo la temperatura es de  $8 \text{ °C}$ , sino que además cambia la longitud:

$$1.5 \cdot 10^{-5} \cdot 281 = \ln(1.19988) - \frac{F}{0.85 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{11}} - 0.177808 \rightarrow \underline{F = 33.8 \text{ N}}$$

- 17º Los coeficientes térmicos de dilatación isobárica  $\beta$  y compresibilidad isoterma  $\kappa_T$  de cierto gas real vienen dados por las expresiones:

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \quad \kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

siendo  $a$  y  $b$  dos constantes características del gas y  $v$  el volumen molar.

- Hállese la ecuación de estado de dicho gas, teniendo en cuenta que para volúmenes molares altos el gas se comporta idealmente.
- ¿Qué volumen ocupará un mol de gas ideal a 300 K y 14 atm suponiendo que  $a = 3.61 \text{ atm}\cdot\text{L}^2/\text{mol}^2$  y  $b = 0.0428 \text{ L/mol}$ .

**Solución:** a) Integramos el coeficiente de compresibilidad isoterma:

$$\kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)^2}$$

$$dp = -\left( \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3} \right) dv \rightarrow p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + f(T)$$

Pero el coeficiente de dilatación isobárica presenta dificultades:

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{Rv^3(v-b)}$$

Hay problemas ya que no es una ecuación de variables separadas, buscaremos con la relaciones diferenciales un recurso que nos permita su integración:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = -\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{R} \frac{RTv^3 - 2a(v-b)^2}{v^3(v-b)} \cdot \frac{v-b}{v-b} = -\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{v-b}{R}$$

$$-\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{v-b}{R} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{v-b}{R} \rightarrow dp = \frac{R}{v-b} dT = \frac{RT}{v-b} + g(v)$$

Por tanto la función de estado es:

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

Según las condiciones del problema, si el volumen molar es muy grande, entonces la ecuación de estado debe desembocar en la de un gas ideal, eso significa que:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} + k \rightarrow \begin{cases} v-b \approx v \\ a/v^2 \approx 0 \end{cases} \Rightarrow p = \frac{RT}{v} + k \xrightarrow[\text{gas ideal}]{k=0} p = \frac{RT}{v}$$

$v \equiv \text{grande}$

Por tanto la ecuación de estado buscada es esta:

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

- Si  $n = 1$  entonces  $v = V$ , por tanto la ecuación de estado:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

Sustituyendo llegamos a la ecuación (que desemboca en ecuación de tercer grado):

$$14 = \frac{0.082 \cdot 300}{V - 0.0428} + \frac{3.61}{V^2} \rightarrow V = 1.65 \text{ L.}$$

Para resolver la ecuación anterior necesitamos ayuda informática o métodos numéricos.

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 18° Los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma de cierta sustancia vienen dados por:

$$\beta = \frac{3aT^3}{V} \qquad \kappa_T = \frac{b}{V}$$

siendo  $a$  y  $b$  constantes. Determinése la ecuación de estado que relaciona  $p$ ,  $V$  y  $T$ .

**Solución:** Procedemos a integrar las ecuaciones diferenciales de los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma:

$$\begin{aligned} \beta = \frac{3aT^3}{V} &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \kappa_T = \frac{b}{V} &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ 3aT^3 &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & b &= - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ 3aT^3 \partial T &= \partial V & b \partial p &= -\partial V \\ \frac{3aT^4}{4} &= V + f(p) & bp &= -V + g(T) \\ V &= \frac{3aT^4}{4} + f(p) & V &= g(T) - bp \end{aligned}$$

Tras este proceso de integración, es ahora fácil determinar la ecuación de estado resultante más un término constante fruto del proceso de integración:

$$V = \frac{3aT^4}{4} - bp + \text{cte}$$

- 19° El coeficiente de dilatación de un gas vale:

$$\beta = \frac{4T^3}{T^4 - \theta^4}$$

donde  $\theta$  es una constante, y el coeficiente de compresibilidad  $\kappa_T = p^{-1}$ . Hallar la ecuación de estado del gas.

**Solución:** Procedemos a integrar las ecuaciones diferenciales de los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isoterma:

$$\begin{aligned} \beta = \frac{4T^3}{T^4 - \theta^4} &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p & \kappa_T = \frac{1}{p} &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ \frac{4T^3}{T^4 - \theta^4} \partial T &= \frac{\partial V}{V} & \frac{\partial p}{p} &= -\frac{\partial V}{V} \\ \ln(T^4 - \theta^4) &= \ln V + f(p) & \ln p &= -\ln V + g(T) \\ \ln V &= \ln(T^4 - \theta^4) + f(p) & \ln V &= -\ln p + g(T) \end{aligned}$$

Tras este proceso de integración, es ahora fácil determinar la ecuación de estado resultante más un término constante fruto del proceso de integración:

$$\ln V = \ln(T^4 - \theta^4) - \ln p + \text{cte}$$

Para simplificarla, reagrupamos los logaritmos en un lado de la igualdad y nos valdremos de sus propiedades:

$$\ln V - \ln(T^4 - \theta^4) + \ln p = \text{cte} \rightarrow \ln \left( \frac{Vp}{T^4 - \theta^4} \right) = \text{cte} \rightarrow \boxed{\frac{Vp}{T^4 - \theta^4} = \text{cte}}$$

20° La ecuación de estado de una sustancia elástica ideal es:

$$F = KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L^2}{L^2} \right)$$

donde  $F$  es la fuerza recuperadora,  $K$  es una constante y  $L_0$  (valor de la longitud a fuerza recuperadora nula) es función solo de la temperatura. Determinése:

- a) El coeficiente de dilatación lineal.
- b) El módulo de Young de la sustancia, así como el valor de este último a fuerza recuperadora nula.

**Solución:** a) Transformamos la ecuación de estado para facilitarnos la labor del cálculo del coeficiente de dilatación lineal.

$$F = KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L^2}{L^2} \right) = KT \left( \frac{L^3 - L_0^3}{L_0 L^2} \right) \rightarrow FL_0 L^2 = KT (L^3 - L_0^3)$$

Procedemos a derivar considerando  $F$  como constante:

$$\frac{\partial}{\partial T} (FL_0 L^2) = \frac{\partial}{\partial T} (KT (L^3 - L_0^3)) \rightarrow 2FL_0 L \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = K (L^3 - L_0^3) + 3L^2 KT \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$$

Y sabiendo que el coeficiente de dilatación lineal es:

$$\beta_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$$

lo sacaremos de la ecuación:

$$\begin{aligned} 2FL_0 L^2 \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F &= K (L^3 - L_0^3) + 3L^2 KT \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \\ 2FL_0 L^2 \beta_L &= K (L^3 - L_0^3) + 3L^3 KT \beta_L \rightarrow \beta_L L^2 (2FL_0 - 3LKT) = K (L^3 - L_0^3) \\ \beta_L &= \frac{K (L^3 - L_0^3)}{2FL_0 L^2 - 3L^3 KT} \end{aligned}$$

Mediante la ecuación de estado, eliminamos  $F$ :

$$\beta_L = \frac{K (L^3 - L_0^3)}{2KT \left( \frac{L^3 - L_0^3}{L_0 L^2} \right) L_0 L^2 - 3L^3 KT} \rightarrow \boxed{\beta_L = \frac{(L^3 - L_0^3)}{2TL_0^3 - L^3 T}}$$

b) Derivamos la ecuación inicial de nuestro problema:

$$\varphi = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \frac{L}{A} KT \left( \frac{2L^2}{L^3} + \frac{1}{L_0} \right)$$

Y ahora para fuerza recuperadora nula  $L = L_0$ :

$$\varphi = \frac{L_0}{A} KT \left( \frac{2L_0^2}{L_0^3} + \frac{1}{L_0} \right) \rightarrow \boxed{\varphi = \frac{3KT}{A}}$$

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 21° El coeficiente de dilatación térmica del mercurio a 273 K es  $1.8 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$ . El coeficiente de compresibilidad isoterma es  $5.3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ . Si una ampolla completamente llena de mercurio, sellada y sin espacio vapor, se calienta desde 273 a 274 K, ¿cuál sería el aumento de presión desarrollado en el interior de la ampolla?

**Solución:** Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \qquad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

Para calcular el incremento de presión despejamos la presión en la ecuación de estado:

$$p = \frac{k + \beta T - \ln V}{\kappa_T}$$

El incremento de presión es:

$$\Delta p = p_f - p_i = \frac{k + \beta T_f - \ln V}{\kappa_T} - \frac{k + \beta T_i - \ln V}{\kappa_T} = \frac{\beta(T_f - T_i)}{\kappa_T} = \underline{33.96 \text{ bar}}$$

- 22° Demuestre que la ecuación:

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

se cumple en un gas ideal y en un gas de Clausius de ecuación  $p(V - b) = RT$ .

**Solución:** Sea la ecuación de estado del gas ideal:

$$pV = nRT$$

Sean sus derivadas parciales de la ecuación de arriba:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2} \qquad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{nR} \qquad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

Por tanto, sustituyendo, simplificando y teniendo en cuenta la ecuación del gas ideal:

$$\left( -\frac{nRT}{V^2} \right) \left( \frac{V}{nR} \right) \left( \frac{nR}{p} \right) = -\frac{nRT}{pV} = -1$$

Demostrado

En el caso de la ecuación de un gas de Clausius:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} \qquad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V-b}{R} \qquad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

Ahora sustituyendo, simplificando y considerando la ecuación del gas de Clausius:

$$\left( -\frac{RT}{(V-b)^2} \right) \left( \frac{V-b}{R} \right) \left( \frac{R}{p} \right) = -\frac{RT}{p(V-b)} = -1$$

Demostrado.

**23°** Un metal, cuyos coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad isotérmica son  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  y  $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  respectivamente, está a una presión de  $10^5 \text{ Pa}$  y a una temperatura de  $20 \text{ °C}$ . Si se le recubre con una capa gruesa y muy ajustada de una sustancia de dilatación y compresibilidad despreciables:

- a) ¿Cuál será su presión final al elevar su temperatura hasta  $32 \text{ °C}$ ?
- b) ¿Cuál es la máxima temperatura que puede alcanzar el sistema si la presión más alta que puede resistir la envoltura es  $1.2 \cdot 10^{18} \text{ Pa}$ ?

**Solución:** Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \qquad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

Al recubrirse de una capa gruesa que le impide dilatarse, esto supone que  $V$  es constante y por tanto reescribimos la ecuación de estado como:

$$k = \beta T - \kappa_T p$$

Determinamos ahora el valor de la constante considerando los valores iniciales del problema:

$$k = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 293 - 1.2 \cdot 10^{-11} \cdot 10^5 = 1.465 \cdot 10^{-2}$$

a) Su presión final al subir la temperatura hasta  $32 \text{ °C} = 305 \text{ K}$  será:

$$1.465 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 305 - 1.2 \cdot 10^{-11} p \rightarrow \underline{p = 5.01 \cdot 10^7 \text{ Pas}}$$

b) La máxima temperatura que puede alcanzar el sistema con la presión más alta soportable será:

$$1.465 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1.2 \cdot 10^{-11} \cdot 1.2 \cdot 10^8 \rightarrow \underline{T = 321.8 \text{ K}}$$

**24°** La constante dieléctrica relativa del agua varía con la temperatura de la forma:

$$\epsilon_r = a - bT$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. Sabiendo que:

$$\chi_e = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

Establecer una ecuación de estado para el agua líquida sometida al campo eléctrico.

**Solución:** A partir de la ecuación diferencial que cumple la susceptibilidad dieléctrica:

$$\chi_e = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)$$

Buscaremos integrando la ecuación de estado que nos piden para el agua líquida:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \epsilon_0 (a - bT - 1) \rightarrow \partial P = \epsilon_0 (a - bT - 1) \partial E \rightarrow P = \epsilon_0 (a - bT - 1) E + \text{cte}$$

Tengamos presente que si el campo es cero, entonces también es nula la polarización, luego el término cte es nulo.

$$\boxed{P = \epsilon_0 (a - bT - 1) E + \text{cte}}$$

## Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 25° Un paramagnético ideal cumple la ley de Curie con la susceptibilidad dependiente solo de la temperatura:

$$\chi_m = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{C}{T}$$

donde C es una constante. Suponiendo que se conoce su coeficiente de dilatación,  $\alpha$ , que es una función exclusiva de la temperatura, determinar la influencia del campo magnético sobre el coeficiente magnetotérmico que se define como:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

**Solución:** Nos valdremos para obtener la relación de las segundas derivadas parciales cruzadas, y nos valdremos además que el momento magnético del material  $M$  es una variable de estado:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right)_T &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \right)_H = \left( \frac{\partial}{\partial T} (\chi_m V) \right)_H = \left( \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_H V + \chi_m \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_H \\ \left( \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right)_T &= \left( \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_H V + V \chi_m \beta = -\frac{\chi_m}{T} V + V \chi_m \beta = V \chi_m \left( \beta - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$

Integramos una vez con respecto a  $H$ :

$$\int \left( \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right)_T dH = \int_0^H \left( V \chi_m \left( \beta - \frac{1}{T} \right) \right) dH$$

Ningún elemento del integrando del segundo miembro depende del campo magnético, luego:

$$\boxed{\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H=0} + V \chi_m \left( \beta - \frac{1}{T} \right)}$$

