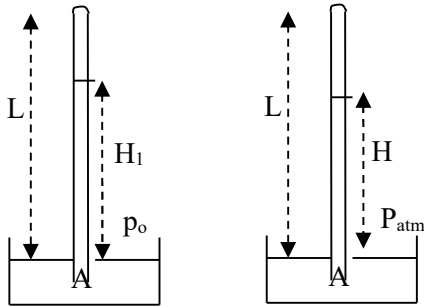


1.- Un barómetro de mercurio tiene una longitud de tubo  $L$  y en su cámara se ha introducido vapor de agua. Cuando la presión atmosférica es  $p_o$  y la temperatura  $T_o$  la altura del mercurio es  $H_1$ .

Se pide calcular la presión atmosférica, en mm de mercurio, cuando la altura indicada por el barómetro es  $H$  y la temperatura es  $T$ .



Designamos con  $p_1$  la presión del vapor de agua en la cámara del barómetro en el caso primero y con  $p_2$  en el caso segundo.

Iguualamos las presiones en el caso primero y en el segundo

$$p_1 + H_1 = p_o \quad ; \quad p_2 + H = P_{atm} \quad (1)$$

Consideramos que el vapor de agua se comporta como un gas perfecto y  $S$  designa la sección del tubo del barómetro

$$\frac{p_1 S (L - H_1)}{T_o} = \frac{p_2 S (L - H)}{T}$$

Despejando  $p_2$  y llevando a (1)

$$\frac{p_1 T}{T_o} \frac{L - H_1}{L - H} + H = P_{atm} \quad \Rightarrow \quad P_{atm} = (p_o - H_1) \frac{T}{T_o} \frac{L - H_1}{L - H} + H$$

2.-Se han construido dos globos esféricos, uno se llena con aire caliente a la temperatura  $T=373\text{ K}$  y el otro con vapor de agua a la misma temperatura  $T=373\text{ K} = 100^\circ\text{C}$ . Se ha comprobado que cada uno de los globos puede mantener elevada sobre la superficie terrestre una masa  $m=300\text{ kg}$ , incluyendo en este valor la masa de la envoltura de las cuerda y los demás constituyentes. La temperatura ambiente es  $T_o = 293\text{ K}$  y la presión  $p=10^5\text{ Pa}$

- a) ¿Cuáles son los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  de los globos?  
 b) ¿Cuál es la cantidad mínima de calor necesaria para calentar el aire (a partir de la temperatura ambiente) en el primer globo? ¿Cuál es la cantidad mínima de calor para producir el vapor de agua, a partir de agua a temperatura ambiente, que se necesita para llenar el segundo globo?  
 c) Se comprueba que nada más acabar de llenar el primer globo existe una pérdida en la fuerza ascensional de  $k_1 = 0,3\text{ N/s}$ , debido a las pérdidas de calor a través de la envoltura esférica del globo ¿Cuánto vale las pérdidas  $k_2$  en el segundo globo nada mas acabar de llenarlo? Considerar dos posibilidades 1) que el vapor de agua condensado quede dentro del globo 2) que el vapor de agua condensado sea extraído inmediatamente del globo.

Las envolturas de los globos tienen la misma conductividad calorífica y son impermeables a la entrada de aire o de vapor de agua. El vapor de agua y el consideran como si fuesen gases ideales.

Datos: Masas molares del aire y del agua  $M_p = 0,029\text{ kg/mol}$ ,  $M_w = 0,018\text{ kg/mol}$ ; Calor específico del aire a presión constante  $C_p = (5/2) R$ , calor específico del vapor de agua  $C_w = 4200\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , punto de ebullición del agua a la presión de  $10^5\text{ Pa} = 373\text{ K}$ , calor latente de vaporización del agua  $L = 2,3 \cdot 10^6\text{ J/kg}$

- a) El empuje debe ser igual al peso del aire del globo más la masa  $m$

$$V_1 \rho_o g = V_1 \rho_i g + mg$$

Siendo  $\rho_o$  la densidad del aire exterior,  $\rho_i$  la del aire interior y  $V_1$  el volumen del primer globo

$$V_1 = \frac{m}{\rho_o - \rho_i}$$

$$p = \frac{\rho_o}{M_p} RT_o \Rightarrow \rho_o = \frac{pM_p}{RT_o} = \frac{10^5 \cdot 0,029}{8,3 \cdot 293} = 1,192 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$p = \frac{\rho_o}{M_p} RT \Rightarrow \rho_o = \frac{pM_p}{RT} = \frac{10^5 \cdot 0,029}{8,3 \cdot 373} = 0,937 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$V_1 = \frac{300}{1,192 - 0,937} = 1176 \text{ m}^3$$

Para el segundo globo, la densidad del vapor de agua es:

$$\rho_w = \frac{pM_w}{RT} = \frac{10^5 \cdot 0,018}{8,3 \cdot 373} = 0,581 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$V_2 = \frac{300}{1,192 - 0,581} = 491 \text{ m}^3$$

b) El calor necesario para calentar el aire a presión constante es:

$$\Delta Q_1 = n_{\text{aire}} C_p \Delta T = \frac{pV_1}{RT} \cdot (C_v + R) \cdot (T - T_o) = \frac{10^5 \cdot 1176}{8,3 \cdot 373} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,3 \cdot 80 = 8,83 \cdot 10^7 \text{ J}$$

El agua se calienta desde 293 a 373 y luego se evapora

$$\Delta Q_2 = m_{\text{agua}} \cdot C_w \cdot (T - T_o) + m_{\text{agua}} L$$

Calculamos la masa de agua

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 491}{8,31 \cdot 373} \Rightarrow m_{\text{agua}} = \frac{10^5 \cdot 491}{8,3 \cdot 373} \cdot 0,018 = 285 \text{ kg}$$

$$\Delta Q_2 = m_{\text{agua}} \cdot C_w \cdot (T - T_o) + m_{\text{agua}} L = 285 \cdot 4200 \cdot 80 + 285 \cdot 2,3 \cdot 10^6 = 7,51 \cdot 10^8 \text{ J}$$

c) Los globos pierden calor por la envoltura. Designamos a  $q_1$  como la energía perdida por unidad de tiempo, el calor total perdido por el primer globo en un tiempo  $dt$  es :  $q_1 \cdot dt$   
El segundo globo pierde en un tiempo  $dt$  :  $q_2 \cdot dt$

Para el primer globo la fuerza ascensional es:  $F_1 = E - P = V_1 \cdot \rho_e \cdot g - P$

$$dF_1 = dV_1 \rho_e g - dP = dV_1 \rho_e g - 0 = dV_1 \rho_e g$$

$$\begin{aligned} pV_1 = nRT \Rightarrow dV_1 &= \frac{nR}{p} dT \Rightarrow dF_1 = \frac{nR}{p} dT \cdot \rho_e \cdot g = \frac{nR}{p} dT \cdot \frac{pM_p}{RT_o} \cdot g \Rightarrow \\ &\Rightarrow dF_1 = \frac{nM_p g \cdot dT}{T_o} (1) \end{aligned}$$

La pérdida de calor en el tiempo  $dt$  provoca una disminución de temperatura  $dT$

$$q_1 dt = nC_p dT \Rightarrow dT = \frac{q_1 dt}{nC_p}$$

Llevando esta ecuación a (1)

$$dF_1 = \frac{nM_p g}{T_o} \cdot \frac{q_1 dt}{nC_p} \Rightarrow \frac{dF_1}{dt} = k_1 = \frac{q_1 M_p g}{C_p T_o} \quad (2)$$

Para el segundo globo caso 1)

$$dF_2 = dV_2 \cdot \rho_e \cdot g - dP = dV_2 \cdot \rho_e \cdot g$$

En este caso  $dP=0$ , ya que el agua condensada queda dentro del globo.

El calor perdido por la envoltura determina que se condense agua

$$\begin{aligned} pV_2 = nRT \Rightarrow dV_2 = \frac{RT}{p} dn \Rightarrow dF_2 = \frac{RT}{p} dn \cdot \rho_e \cdot g = \frac{RT}{p} dn \cdot \frac{pM_p}{RT_o} \cdot g \Rightarrow \\ \Rightarrow dF_2 = \frac{M_p T \cdot g \cdot dn}{T_o} \quad (3) \end{aligned}$$

La pérdida de calor en el tiempo  $dt$  provoca una disminución en el número de moles  $dn$  que se condensan

$$q_2 dt = dn \cdot M_w \cdot L \Rightarrow dn = \frac{q_2 dt}{M_w \cdot L} \quad (4)$$

Llevando la ecuación (4) a (3)

$$dF_2 = \frac{M_p T g}{T_o} \frac{q_2 dt}{M_w L} \Rightarrow \frac{dF_2}{dt} = k_2 = \frac{M_p T g}{T_o} \frac{q_2}{M_w L} \quad (5)$$

A partir de (2) y (5)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{q_1 M_p g}{C_p T_o}}{\frac{M_p T g q_2}{T_o M_w L}} = \frac{q_1 M_w L}{q_2 C_p T} \quad (6)$$

La pérdida de calor  $q_1$  es directamente proporcional a la superficie del globo y la pérdida  $q_2$  también lo es y como son del mismo material

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{S_1}{S_2}$$

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi R_1^3; S_1 = 4\pi R_1^2 \Rightarrow S_1 = 4\pi \left( \frac{3V_1}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \Rightarrow S_2 = 4\pi \left( \frac{3V_2}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{S_1}{S_2} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{q_1 M_w L}{q_2 C_p T} = \frac{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{2}{3}} M_w L}{C_p T} = \frac{\left(\frac{1176}{491}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot 0,018 \cdot 2,3 \cdot 10^6}{\frac{7}{2} \cdot 8,3 \cdot 373} = 6,84 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_2 = \frac{1}{6,84} \cdot 0,3 = 0,044 \frac{N}{s}$$

2) Para el segundo globo caso 2)

$$dF_2 = dV_2 \cdot \rho_e \cdot g - dP$$

En este caso dP no es cero, ya que el agua condensada sale del globo.

$$dP = dn \cdot M_w \cdot g = \frac{q_2 dt}{M_w L} \cdot M_w \cdot g = \frac{q_2 g dt}{L}$$

$$dF_2 = \frac{M_p T g}{T_o} \frac{q_2 dt}{M_w L} - \frac{q_2 g dt}{L} \Rightarrow \frac{dF_2}{dt} = k_2 = \frac{q_2 g}{L} \left( \frac{M_p T}{M_w T_o} - 1 \right)$$

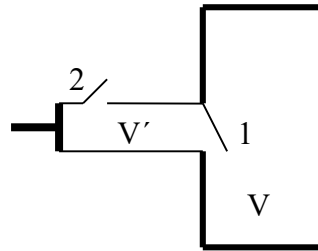
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{q_1 M_p g}{C_p T_o}}{\frac{q_2 g}{L} \left( \frac{M_p T}{M_w T_o} - 1 \right)} = \frac{q_1 M_p L}{q_2 \left( \frac{M_p T}{M_w T_o} - 1 \right) C_p T_o} = \frac{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{2}{3}} M_p L}{\left( \frac{M_p T - M_w T_o}{M_w T_o} \right) C_p T_o} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{2}{3}} M_p M_w L}{C_p (M_p T - M_w T_o)} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{\left(\frac{1176}{491}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot 0,029 \cdot 0,018 \cdot 2,3 \cdot 10^6}{\frac{7}{2} \cdot 8,3 (0,029 \cdot 373 - 0,018 \cdot 293)} = 13,35$$

$$k_2 = \frac{1}{13,35} \cdot 0,3 = 0,022 \frac{N}{s}$$

**3.-Un recipiente de volumen  $V$  contiene un gas a la presión  $p$ . Se desea disminuir la presión a  $p'$  y para ello se conecta el recipiente a una bomba de cuya cámara tiene un volumen  $V'$ . Determinar el número de emboladas que se han de dar para lograrlo. Se admite que la temperatura no varía**

El funcionamiento de la bomba es el siguiente:



La bomba tiene dos válvulas 1 y 2 en la figura. Se cierra la 1 y con la dos abierta se lleva el pistón hasta la válvula 1 . A continuación se cierra la 1 se abre la 2 y se lleva el pistón hasta la posición inicial, con lo que el gas que inicialmente ocupaba un volumen  $V$  pasa a ocupar un volumen  $V+V'$ . Se cierra la 1 y se lleva el pistón hasta 2, pero como 1 está abierta el volumen  $V'$  de aire sale al exterior. El ciclo se repite una y otra vez.

Dado que no hay cambio de temperatura tenemos

Primera embolada

$$pV = p_1(V + V')$$

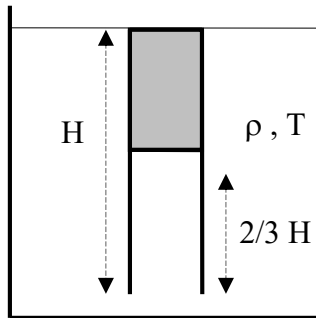
Segunda embolada

$$p_1V = p_2(V + V') \Rightarrow p_2 = p_1 \frac{V + V'}{V} = \frac{pV}{V + V'} \cdot \frac{V + V'}{V} = p \cdot \left( \frac{V + V'}{V} \right)^2$$

Enésima embolada

$$p' = p \cdot \left( \frac{V + V'}{V} \right)^n \Rightarrow \log p' = \log p + n \log \frac{V + V'}{V} \Rightarrow n = \frac{\log \frac{p'}{p}}{\frac{V + V'}{V}}$$

4.- Un tubo cilíndrico está abierto por un extremo y cerrado por el otro. Su altura es  $H$  y su sección  $S$ . La presión atmosférica es  $P_0$  y la temperatura  $T_0$ .



El tubo se introduce en un recipiente que contiene un líquido de densidad  $\rho$  y que se encuentra a la temperatura  $T$ . Al cabo de un tiempo la temperatura del aire del tubo es igual a la del líquido y se observa que el líquido ha penetrado en el tubo una distancia  $2/3 H$ . Determinar la temperatura inicial  $T_0$ .

Inicialmente el tubo está lleno de aire a la presión  $P_0$ , y a la temperatura  $T_0$ , ocupando un volumen  $SH$ . Después está a una temperatura  $T$ , ocupa un volumen  $S \cdot \frac{1}{3}H$  y se encuentra a la presión  $P_G$ .

Para calcular  $P_G$  hacemos uso del hecho de que dos puntos del líquido que se encuentren en el mismo plano horizontal están a la misma presión

$$P_G + \rho g \cdot \frac{2}{3}H = P_0 + \rho gH \Rightarrow P_G = P_0 + \rho g \cdot \frac{1}{3}H$$

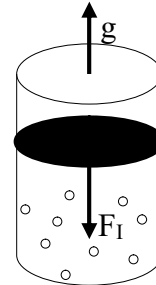
Suponiendo que el aire se comporta como un gas perfecto

$$\frac{P_0 \cdot SH}{T_0} = \frac{\left(P_0 + \rho g \cdot \frac{1}{3}H\right) \left(S \cdot \frac{1}{3}H\right)}{T} \Rightarrow T_0 = \frac{3P_0 T}{P_0 + \rho g \cdot \frac{1}{3}H}$$

5.-Un cilindro que contiene un gas que ocupa un volumen  $V$ , posee un émbolo móvil de sección  $S$  y masa  $m$ . Si al cilindro se le comunica una aceleración  $2g$  vertical y hacia arriba, se observa que el volumen del gas disminuye a  $2/3 V$ . Calcular la masa del cilindro en el supuesto de que la temperatura del gas no varíe.

Designamos con  $P_o$  a la presión exterior, con  $V$  al volumen del gas contenido en el cilindro y con  $T$  su temperatura. Cuando el cilindro se encuentra en reposo las coordenadas del gas son:

$$P_o + \frac{mg}{S}, V, T$$



Cuando el cilindro se acelera verticalmente hacia arriba, aparece sobre el émbolo una fuerza de inercia vertical  $F_1$  y de sentido contrario a la aceleración. Esta fuerza de inercia vale:  $F_1 = ma = m 2g$  y crea una presión adicional de valor,  $\frac{m 2g}{S}$  por lo que las nuevas coordenadas del gas son:

$$P_o + \frac{mg}{S} + m 2g, \frac{2}{3} V, T$$

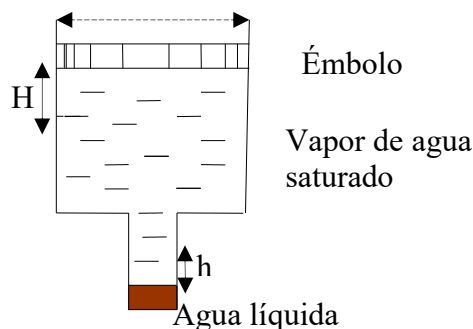
Aplicamos la ley de los gases perfectos

$$\begin{aligned} \frac{\left(P_o + \frac{mg}{S}\right)V}{T} &= \frac{\left(P_o + \frac{mg}{S} + \frac{m 2g}{S}\right)\frac{2}{3}V}{T} \Rightarrow 3P_o + \frac{3mg}{S} = 2P_o + \frac{2mg}{S} + \frac{4mg}{S} \Rightarrow \\ &\Rightarrow P_o S = 3mg \Rightarrow m = \frac{P_o S}{3g} \end{aligned}$$

$$W = R(T_3 + T_1) - 2R\sqrt{T_1 T_3} = R(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$



6.-En la vasija de la figura inferior, que consta de dos cilindros, el mayor de diámetro  $D$  y el menor  $d$ , hay una masa de agua líquida que está en equilibrio con su vapor saturado. Se mantiene la temperatura constante  $T$ , y se desplaza el émbolo hacia abajo una altura  $H$  y como consecuencia de ello se condensa agua de modo que la altura del agua se eleva en el cilindro inferior una altura  $h$ .



Calcular la tensión del vapor de agua saturado a la temperatura  $T$ . La masa molar del agua es  $M$  y la densidad en estado líquido  $\rho$ . Suponer que el vapor de agua saturado se comporta como un gas perfecto.

Designamos con  $V$  el volumen ocupado inicialmente por el vapor saturado y por  $V'$  el ocupado cuando el nivel del émbolo desciende una altura  $H$ .

$$V - V' = \frac{\pi D^2}{4} H$$

Aplicamos la ley de los gases perfectos

$$pV = nRT \quad ; \quad pV' = n'RT \quad \Rightarrow \quad p(V - V') = (n - n')RT$$

$p$  es la presión del vapor de agua saturado a la temperatura  $T$ ,  $n$  el número de moles iniciales de vapor de agua y  $n'$  después de bajar el émbolo. La diferencia  $n - n'$  son los moles de agua que han condensado en el cilindro inferior y que han elevado la altura del agua en  $h$ . La masa de agua condensada

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\pi d^2}{4} h \quad \Rightarrow \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\pi d^2}{4} h \rho$$

Si la masa de agua condensada la dividimos por su masa molar nos resulta los moles de agua condensados

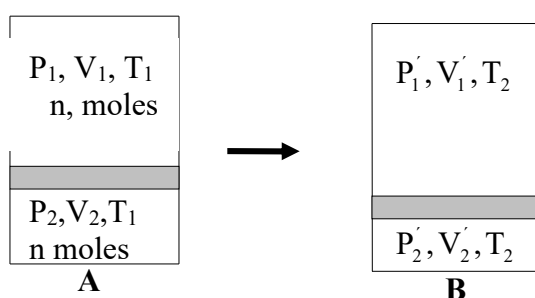
$$n - n' = \frac{\frac{\pi d^2}{4} h \rho}{M}$$

$$p \cdot \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{\frac{\pi d^2}{4} h \rho}{M} RT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{\rho}{M} \frac{h}{H} \frac{d^2}{D^2} RT$$

Los trabajos de ambos compresores son iguales.

7.-Un cilindro cerrado por ambas bases, está dividido en dos compartimentos mediante un émbolo que tiene masa, el cual puede subir y bajar por el cilindro sin rozamiento. El compartimento superior está ocupado por  $n$  moles de un gas perfecto a la temperatura  $T_1$  y el inferior por  $n$  moles del mismo gas y a la misma temperatura. Se varía la temperatura de ambos gases hasta  $T_2$ . Calcular la relación de los volúmenes que ocupan ambos gases a la temperatura  $T_2$ . Se supone que el volumen del cilindro no varía al cambiar la temperatura.

En la figura inferior se hace un esquema del proceso



Designamos con  $p_E$  la presión que ejerce el émbolo sobre el gas inferior:

$$P_2 = P_1 + p_E ; P'_2 = P'_1 + p_E \Rightarrow P_1 - P_2 = P'_1 - P'_2 \quad (1)$$

Dado que al variar la temperatura el volumen del cilindro no cambia, se cumplirá que

$$V_1 + V_2 = V'_1 + V'_2 \quad (2)$$

Relaciones en **A** y en **B** y entre **A** y **B**.

$$\text{En } \mathbf{A} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{En } \mathbf{B} \Rightarrow P'_1 V'_1 = P'_2 V'_2 \quad (3)$$

$$\text{Entre } \mathbf{A} \text{ y } \mathbf{B} \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P'_1 V'_1}{T_2} ; \frac{P_2 V_2}{T_1} = \frac{P'_2 V'_2}{T_2} \quad (4)$$

Designamos a  $\frac{V_1}{V_2} = \varepsilon$  y a  $\frac{V'_1}{V'_2} = \rho$ . A partir de las ecuaciones (1) y (3)

$$P_1 - P_1 \frac{V_1}{V_2} = P'_1 - P'_1 \frac{V'_1}{V'_2} \Rightarrow P_1(1 - \varepsilon) = P'_1(1 - \rho) \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones (2) y (3)

$$V_1 + V_1 \frac{P_1}{P_2} = V_1' + V_1' \frac{P_1'}{P_2'} \Rightarrow V_1 \left(1 + \frac{P_1}{P_2}\right) = V_1' \left(1 + \frac{P_1'}{P_2'}\right) = V_1 \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) = V_1' \left(1 + \frac{V_2'}{V_1'}\right) \Rightarrow$$

$$V_1 \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) = V_2 \left(1 + \frac{1}{\rho}\right) \quad (6)$$

Multiplicamos miembro a miembro la ecuación (5) por la (6)

$$P_1 V_1 (1 - \varepsilon) \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) = P_1' V_1' (1 - \rho) \left(1 + \frac{1}{\rho}\right) \Rightarrow nRT_1 (1 - \varepsilon) \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) = nRT_2 (1 - \rho) \left(1 + \frac{1}{\rho}\right) = nRT_2$$

$$\Rightarrow T_1 \left(\frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon}\right) = T_2 \left(\frac{1 - \rho^2}{\rho}\right) \Rightarrow \rho^2 - \rho \frac{T_1}{T_2} \left(\frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon}\right) - 1 = 0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado

$$\rho = \frac{\frac{T_1}{T_2} \left(\frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon}\right)^2 + 4}}{2}$$

De las dos soluciones de la ecuación solamente es válida la positiva.

Si designamos a  $\frac{T_1}{T_2} \left(\frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon}\right) = \alpha$ , teniendo presente que  $\varepsilon > 1$ , puesto que el embolo tiene masa, resulta que  $\alpha > 1$ , también  $\rho > 1$ .

$$\rho = \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 + 4}}{2}$$

Como no existe ningún valor de  $\alpha$  que haga a  $\rho$  positivo, solamente es válida la solución con signo positivo delante de la raíz.

**8.-En un cilindro de capacidad 10 L se introducen 0,05 moles de una sustancia A cuya presión de vapor saturado es 7 kPa y 0,05 moles de una sustancia B cuya presión de vapor saturado es 17 kPa. El recipiente se mantiene a 40°C. Al cabo de un tiempo se alcanza un equilibrio. Determinar las cantidades de A y B que existen en forma de vapor y líquida.**

**A continuación y de forma isotérmica el volumen del recipiente se reduce a 10/3 L y se alcanza un nuevo equilibrio. Determinar las cantidades de A y B que existen en forma de vapor y líquida.**

**Se supone que los vapores de las sustancias se comportan como gases ideales y que el volumen de la fase líquida es despreciable frente a la del vapor.**

Antes de resolver el problema recordemos lo siguiente.

Si en un recipiente en el que se ha hecho el vacío se introduce una sustancia líquida A volátil, se observa que las moléculas de la fase líquida de A comienzan a pasar a la fase vapor. Como consecuencia de ello la presión aumenta de forma continua. Llega un momento en que se alcanza un equilibrio dinámico entre el líquido y el vapor (esto significa que el mismo número de moléculas pasa de la fase líquida a vapor que de la fase vapor a la líquida) y la presión en la fase de vapor es la presión del vapor saturado de A para la temperatura a la que se encuentra el recipiente.

Si ahora sin variar la temperatura se reduce el volumen de la fase vapor comienzan a pasar moléculas de la fase vapor a la líquida, pero la presión sigue siendo la misma que antes.

En el problema calculamos que presión parcial ejercería si los 0,05 moles de A estuviesen en la fase vapor

$$p_A V = nRT \Rightarrow p_A = \frac{nRT}{V} = \frac{0,05 \cdot 8,31 \cdot (273 + 40)}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 13 \text{ kPa}$$

Como la presión de vapor de A es solamente 7 kPa, una parte de los moles de la sustancia A permanecen en estado líquido y la presión parcial de A en la fase vapor es 7 kPa. Calculamos los moles A en la fase vapor

$$p_A V = n_{AV} RT \Rightarrow n_{AV} = \frac{p_A V}{RT} = \frac{7 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 313} = 0,027 \text{ mol}$$

En la fase líquida de A hay 0,05-0,027=0,023 mol.

Calculamos la presión parcial de B si todos los moles están en la fase de vapor

$$p_B V = nRT \Rightarrow p_B = \frac{nRT}{V} = \frac{0,05 \cdot 8,31 \cdot (273 + 40)}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 13 \text{ kPa}$$

La presión parcial de B es inferior a su presión de su vapor saturado, por tanto los 0,05 moles de B se encuentran en la fase de vapor.

La presión total en el recipiente es  $P = 7 + 13 = 20$  kPa.

Al disminuir el volumen de la fase gaseosa a  $10/3$  L parte de las moléculas de A pasan a la fase líquida pero la presión parcial sigue valiendo 7 kPa ya que la temperatura no ha variado.

$$p_A V' = n_{AV'} RT \Rightarrow n_{AV'} = \frac{p_A V'}{RT} = \frac{7 \cdot 10^3 \cdot \frac{10}{3} \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 313} = 0,009 \text{ mol}$$

De la sustancia A en la fase vapor hay 0,009 moles y en la fase líquida  $0,05 - 0,009 = 0,041$  mol.

Veamos ahora si la presión parcial de B es mayor o menor que su presión de vapor saturado

$$p_B = \frac{n_B RT}{V'} = \frac{0,05 \cdot 8,31 \cdot (273 + 40)}{\frac{10}{3} \cdot 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 39 \text{ kPa}$$

Como la presión es superior a la de vapor saturado parte de las moléculas de la fase gaseosa de B han pasado al estado líquido. La presión parcial de B en la fase de vapor es su presión de vapor saturado = 17 kPa y los moles de B en dicha fase son.

$$n_{B'} = \frac{p_B V'}{RT} = \frac{17 \cdot 10^3 \cdot \frac{10}{3} \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 313} = 0,022 \text{ mol}$$

Los moles de B en estado líquido:  $0,05 - 0,022 = 0,028$  mol

En resumen:

Existen en estado líquido 0,041 mol de A y 0,028 mol de B

En la fase de vapor 0,009 mol de A y 0,022 de B

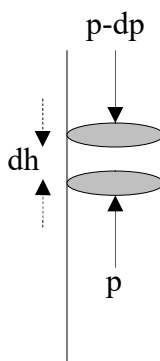
La presión total del recipiente en la fase vapor 24 kPa.

9.-Un recipiente de forma cilíndrica e infinitamente largo está lleno de un gas perfecto de masa molar  $M$  y está colocado en un campo gravitatorio homogéneo cuya aceleración es  $g$ . La temperatura del gas es idéntica en todo el gas y de valor  $T$ . Si la densidad del gas es constante en todo él. Determinar el gradiente de temperatura  $dT/dh$ .

Según la ecuación de los gases perfectos

$$pV = RT \Rightarrow p = \frac{g}{MV} RT = \frac{\rho RT}{M} \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$$

Según el enunciado del problema la densidad es constante y  $p$  disminuye con la altura, también lo tiene que hacer  $T$  para que el cociente sea constante



En la figura superior consideramos un volumen de gas de altura  $dh$ , que está a una altura  $h$  respecto del suelo, siendo  $S$  el área de la base y  $T$  su temperatura. Ese volumen de gas se encuentra en equilibrio, por tanto:

$$-pS + (p - dp)S = \text{Peso} = S dh g \rho \Rightarrow -dp = \rho g dh \Rightarrow -\frac{dp}{dh} = \rho g$$

Designamos con  $p_0$  y  $T_0$  la presión y la temperatura en la base del cilindro. Al ser el gas perfecto escribimos:

$$p_0 = \frac{\rho}{M} RT_0 ; \quad p = \frac{\rho}{M} RT \Rightarrow \quad p = p_0 \frac{T}{T_0} \quad \Rightarrow \quad dp = \frac{p_0}{T_0} dT$$

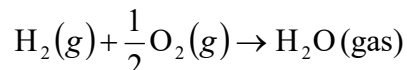
Sustituyendo  $dp$

$$-\frac{\frac{p_0}{T_0} dT}{dh} = \rho g \Rightarrow \frac{dT}{dh} = -\frac{\rho g T_0}{p_0} = -\frac{\frac{p_0 M}{RT_0} g T_0}{p_0} = -\frac{Mg}{R}$$

**10.-En la cámara de combustión de un motor de reacción penetran por segundo  $m$  kg de hidrógeno y la cantidad de oxígeno necesaria para su combustión completa. El orificio de salida de la tobera del motor tiene una sección  $S$  expresado en  $m^2$ , siendo  $p$  la presión en atmósferas y  $T$  la temperatura en kelvin. Determinar la fuerza con que los gases de salida impulsan al motor.**

**Dato .  $R = 0,082$  (atm .L)/(mol K**

En la cámara de combustión del motor se produce una reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno.



De la estequiometría de la reacción se deduce que los moles formados de vapor de agua son los mismos que los de entrada de hidrógeno. Dado que la masa molar del hidrógeno es:  $2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2 \frac{\text{kg}}{\text{kgmol}}$  y la del agua  $18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18 \frac{\text{kg}}{\text{kgmol}}$ , se deduce que la masa de vapor de agua que por segundo abandona la tobera es:

$$\text{Moles de hidrógeno a la entrada: } \frac{m \left( \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right)}{2 \frac{\text{kg}}{\text{kgmol}}} = \frac{m \text{ kgmol}}{2 \text{ s}}$$

kg de vapor de agua que salen por la tobera por segundo:

$$\frac{m \text{ kgmol}}{2 \text{ s}} \cdot 18 \frac{\text{kg}}{\text{kgmol}} = 9m \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

El volumen de vapor de agua que abandona la tobera es igual a la masa de vapor de agua dividido por la densidad del vapor en las condiciones de presión y temperatura que existen a la salida. Admitiendo que el vapor de agua se comporta como un gas perfecto.

$$pV = \frac{g}{M_{\text{H}_2\text{O}}} RT \Rightarrow p = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} RT \Rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{p(\text{atm}) \cdot \frac{18 \text{g}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}} T(\text{K})} = 219,5 \frac{\text{p g}}{\text{T L}}$$

$$\text{Gasto} = \frac{\text{masa por s}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{9m \frac{\text{kg}}{\text{s}}}{219,5 \frac{\text{p g}}{\text{T L}}} = \frac{9m \frac{\text{kg}}{\text{s}}}{219,5 \frac{\text{p}}{\text{T}} \frac{10^{-3} \text{kg}}{10^{-3} \text{m}^3}} = \frac{9m}{219,5 \frac{\text{p}}{\text{T}}} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = Sv \Rightarrow$$

$$v = \frac{9m}{219,5 \frac{\text{p}}{\text{T}}} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

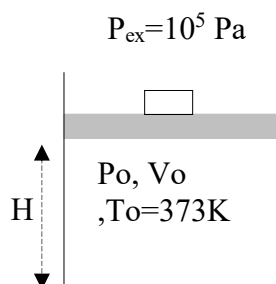
Teniendo en cuenta que la fuerza es la variación de la cantidad de movimiento

$$F = m \cdot \frac{9mT}{219,5pS} \text{ N}$$

Si en la ecuación anterior hubiese que sustituir valores numéricos m las magnitudes se expresarían m en kg, , T en K, p en atm y S en m<sup>2</sup>.



11.- El recipiente de la figura inferior posee un émbolo sobre el que está situada una masa, el conjunto pesa  $500\text{ N}$ . La sección del émbolo es  $S=0,1\text{ m}^2$  y la presión exterior  $P_{\text{ex}}=10^5\text{ Pa}$ . Un mol de gas perfecto se encuentra a una temperatura  $T_0=373\text{ K}$ . Si el gas se enfría a  $273\text{ K}$ , determinar cuánto descende el émbolo hasta alcanzar de nuevo el equilibrio.



En la situación inicial (representada en la figura), actúan las fuerzas siguientes:

En dirección vertical y sentido hacia abajo: El peso  $500\text{ N}$  y la fuerza debida a la presión atmosférica  $P_{\text{ex}} S$

En dirección vertical y sentido hacia arriba: La fuerza debida a la presión del gas  $P_G S$ .

$$\text{Al existir equilibrio: } 500 + P_{\text{ex}} S = P_G S \Rightarrow P_G = \frac{500}{S} + P_{\text{ex}}$$

Por tratarse un gas ideal

$$P_G \cdot HS = RT_0 \Rightarrow \left( \frac{500}{S} + P_{\text{ex}} \right) HS = RT_0 \Rightarrow H = \frac{RT_0}{500 + P_{\text{ex}} S}$$

Cuando el gas se enfría a una temperatura  $T_f = 273\text{ K}$ , la altura del émbolo es  $h$  y de acuerdo con la deducción anterior:

$$h = \frac{RT_f}{500 + P_{\text{ex}} S}$$

La diferencia de alturas, es lo que descende el émbolo

$$H - h = \Delta h = \frac{R}{500 + P_{\text{ex}} S} (T_f - T_0) = \frac{8,31 \cdot 100}{500 + 10^5 \cdot 0,1} = 0,079\text{ m} = 7,9\text{ cm}$$

12.- a) **Deducir la ecuación de la variación de presión en una columna de aire en reposo.**

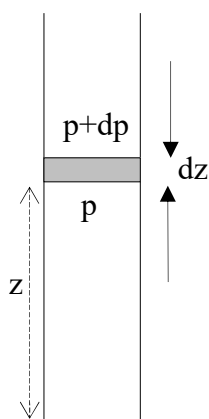


Fig.1

La figura 1 representa una columna de aire en reposo.

Sobre ella hemos considerado una franja de aire de espesor  $dz$  y sección  $S$ .

Dicha franja se encuentra a una altura  $z$  respecto del nivel inferior. Esa franja tiene un peso que es:

$$P = V\rho g = \rho g S dz,$$

y es una fuerza vertical dirigida hacia abajo.

Por debajo de ella existe una presión  $p$  que ocasiona una fuerza vertical hacia arriba de valor  $p dS$ .

Por encima la presión es  $p+dp$  y da origen a una fuerza vertical y hacia abajo  $(p+dp) S$

Teniendo en cuenta que la franja está en equilibrio la suma de las fuerzas es nula

$$-\rho g S dz - (p + dp)S + pS = 0 \Rightarrow \frac{dp}{dz} = -\rho g \quad (1)$$

b) **Si la columna de aire es la atmósfera terrestre y la temperatura depende de la altura según la relación  $T = T_0 - \lambda z$ , en la que  $T$  es la temperatura a una altura  $z$  respecto del suelo,  $T_0$  la temperatura en el suelo,  $\lambda$  es una constante. Admitiendo que el aire se comporta como un gas perfecto diatómico de masa molar  $M$ , comprobar que la temperatura y la presión están relacionadas por la ecuación**

$$T = T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^q$$

**Expresando  $q$  en función de  $M$ ,  $g$ ,  $\lambda$  y  $R$ . ¿Cuál es la dimensión física de  $q$ ? Calcular su valor numérico si  $\lambda = 6,50 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^{-1}$ .**

**Dado  $p_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  y  $T_0 = 288 \text{ K}$ . Expresar numéricamente la presión  $p$  en función de la temperatura  $T$ .**

Aplicamos la ley de los gases perfectos en el aire que está a nivel  $z$ .

$$p = \frac{\rho}{M} R T \Rightarrow \rho = \frac{pM}{R T} \Rightarrow \rho = \frac{pM}{R(T_0 - \lambda z)}$$

Llevamos esta última ecuación a (1)

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{pMg}{R(T_0 - \lambda z)} \Rightarrow \int \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{R} \int \frac{dz}{T_0 - \lambda z}$$

Para resolver la integral hacemos el cambio de variable

$$T_0 - \lambda z = a \Rightarrow -\lambda dz = da \Rightarrow$$

$$-\int \frac{-da}{a} = \frac{1}{\lambda} \ln a = \frac{1}{\lambda} \ln(T_0 - \lambda z)$$

Finalmente:

$$\ln p = \frac{Mg}{R\lambda} \ln(T_0 - \lambda z) + Cte$$

Para determinar la Cte tenemos en cuenta que cuando  $z=0$ ,  $p=p_0$ .

$$\ln p_0 = \frac{Mg}{R\lambda} \ln T_0 + Cte \Rightarrow Cte = \ln p_0 - \frac{Mg}{R\lambda} \ln T_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln p = \frac{Mg}{R\lambda} \ln(T_0 - \lambda z) + \ln p_0 - \frac{Mg}{R\lambda} \ln T_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = \frac{Mg}{R\lambda} \ln \frac{(T_0 - \lambda z)}{T_0} = \frac{Mg}{R\lambda} \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{p}{p_0} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{Mg}{R\lambda}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{R\lambda}{Mg}} \quad (2)$$

Dimensión física de q

$$q = \frac{\frac{J}{\text{mol K}} \cdot \frac{K}{m}}{\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{N}{\text{kg}}} = \frac{J}{\text{Nm}} = \frac{\text{Nm}}{\text{Nm}}$$

q es un número adimensional

$$q = \frac{R\lambda}{Mg} = \frac{8,31 \cdot 6,50 \cdot 10^{-3}}{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8} = 0,19$$

$$p = p_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{q}} = 1,01 \cdot 10^5 \left( \frac{T}{288} \right)^{5,26}$$

**c) En el seno de la atmósfera se pueden formar a una cierta altura una burbuja de aire que tiene una temperatura diferente del aire que la rodea pero la misma presión.**

**Designamos con  $p_B$ ,  $T_B$  y  $\rho_B$  la presión, temperatura y densidad del aire atrapado en la burbuja y por  $T_A$  y  $\rho_A$  los valores correspondientes al aire**

**circundante. Mostrar que si  $T_B$  es mayor que  $T_A$  la burbuja ascenderá en el seno de la atmosfera.**

La burbuja ascenderá si el empuje del aire exterior es mayor que el peso del aire atrapado en la burbuja.

$$\begin{aligned} V \rho_A g > V \rho_B g &\Rightarrow \rho_A > \rho_B \Rightarrow \rho_A = \frac{p_A M}{R T_A}; \rho_B = \frac{p_B M}{R T_B} \Rightarrow \frac{p_A M}{R T_A} > \frac{p_B M}{R T_B} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{T_A} > \frac{1}{T_B} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} > 1 \Rightarrow T_B > T_A \end{aligned}$$

**d) Si el gas atrapado en la burbuja sufre una transformación adiabática y designamos con  $T_1$  su temperatura cuando la burbuja se ha formado a una altura  $z_1$  y  $p_1$  la presión a esa altitud. Encontrar la relación entre la presión  $p_B$  y la temperatura  $T_B$  de la burbuja durante la ascensión con respecto a los valores iniciales de su formación. Expresar  $T_B$  en función de  $p_B$ .**

Ecuación de la adiabática en función de la presión y temperatura:

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_B V_B^\gamma \Rightarrow \frac{p_1}{p_B} = \left( \frac{V_B}{V_1} \right)^\gamma ; \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_B V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{p_1 T_B}{p_B T_1} = \frac{V_B}{V_1} \Rightarrow \frac{p_1}{p_B} = \left( \frac{p_1 T_B}{p_B T_1} \right)^\gamma \\ &\Rightarrow \frac{p_1 p_B^\gamma}{p_B p_1^\gamma} = \left( \frac{T_B}{T_1} \right)^\gamma \Rightarrow \left( \frac{p_1}{p_B} \right)^{1-\gamma} = \left( \frac{T_B}{T_1} \right)^\gamma \Rightarrow T_B = T_1 \left( \frac{p_1}{p_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (3) \end{aligned}$$

**e) La ascensión de la burbuja en el seno de la atmósfera tiene un límite  $z_2$ , esto es, a partir de ese valor ya no asciende más, entonces su presión es  $p_2$  y su temperatura  $T_2$ . Calcular los valores numéricos de  $p_2$  y  $T_2$  si  $T_1=280$  K y  $z_1=2000$ m. Calcular también el valor numérico de  $z_2$ .**

Aplicamos la ecuación (2) al aire exterior a la burbuja cuando ésta se ha formado, esto es, cuando  $z_1=2000$  metros.

$$\begin{aligned} T_{z_1} &= 288 \left( \frac{p_1}{1,01 \cdot 10^5} \right)^{0,19} = 288 - 6,50 \cdot 10^3 \cdot 2000 = 275 \Rightarrow p_1^{0,19} = \frac{275}{288} \cdot \left( 1,01 \cdot 10^5 \right)^{0,19} \Rightarrow \\ p_1^{0,19} &= 8,527 \Rightarrow 0,19 \ln p_1 = 2,1432 \Rightarrow \ln p_1 = 11,28 \Rightarrow p_1 = 7,92 \cdot 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Aplicamos la ecuación (3) al aire atrapado en la burbuja cuando ha alcanzado su altura máxima

$$T_B = T_1 \left( \frac{p_1}{p_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_2 = 280 \left( \frac{7,92 \cdot 10^4}{p_2} \right)^{\frac{1-1,4}{1,4}} = 280 \left( \frac{7,92 \cdot 10^4}{p_2} \right)^{-0,286} \quad (4)$$

Aplicamos la ecuación (2) al aire exterior a la burbuja cuando ésta ha alcanzado su altura máxima. En ese lugar la temperatura del aire interior y del aire exterior es la misma.

$$T_2 = 288 \left( \frac{p_2}{1,01 \cdot 10^5} \right)^{0,19} = 32,25 \cdot p_2^{0,19} \quad (5)$$

Igualando (4) y (5)

$$\begin{aligned} 280 \left( \frac{7,92 \cdot 10^4}{p_2} \right)^{-0,286} &= 32,25 \cdot p_2^{0,19} \Rightarrow \frac{11,12}{32,25} = p_2^{0,19} \cdot p_2^{-0,286} \Rightarrow 0,345 = p_2^{-0,096} \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln 0,345 &= -0,096 \ln p_2 \Rightarrow \ln p_2 = \frac{-1,064}{-0,096} = 11,08 \Rightarrow p_2 = 6,49 \cdot 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

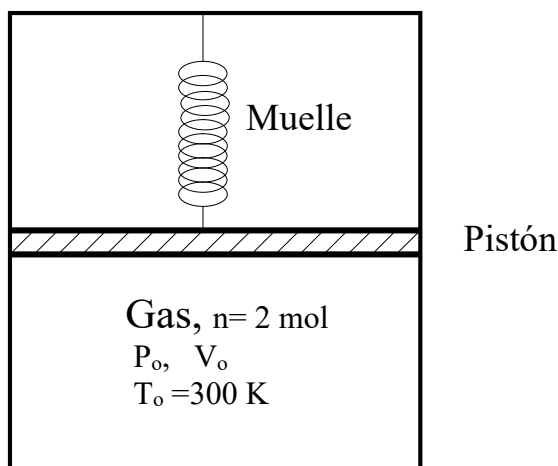
Sustituimos  $p_2$  en (5) para hallar  $T_2$ .

$$T_2 = 32,25 \cdot (6,49 \cdot 10^4)^{0,19} = 265 \text{ K}$$

Para hallar la altura máxima que alcanza la burbuja:

$$265 = 288 - 6,5 \cdot 10^{-3} z_m \Rightarrow z_m = 3,54 \cdot 10^3 \text{ m}$$

13.-El gas de la figura se comporta como ideal; existen  $n = 2$  moles del mismo a la presión  $P_0$ , a la temperatura  $T_0=300$  K y ocupando un volumen  $V_0$ . El pistón tiene una masa  $m= 10$  kg y una sección  $S = 500$  cm<sup>2</sup>. El muelle está unido por un extremo al pistón y por el otro a la pared superior del contenedor. Inicialmente el sistema se encuentra en equilibrio y el muelle, de masa despreciable, tiene su longitud natural, esto es, no está estirado ni contraído.



Ahora, el gas se comprime hasta que su volumen se reduce a la mitad y en ese instante el pistón y el muelle se encuentran en reposo, a continuación el sistema se deja en libertad. Se pide a) el volumen que ocupa el gas cuando el pistón posee una velocidad  $\sqrt{\frac{4gV_0}{5S}}$

b) Calcular la frecuencia de las pequeñas oscilaciones del pistón cuando se desplaza ligeramente de su posición de equilibrio.

Constante del muelle  $k = \frac{mgA}{V_0}$

Todos los procesos son adiabáticos.

$R=8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ;  $\gamma$  del gas = 5/3

Propuesto en las Olimpiadas Asiáticas de Física

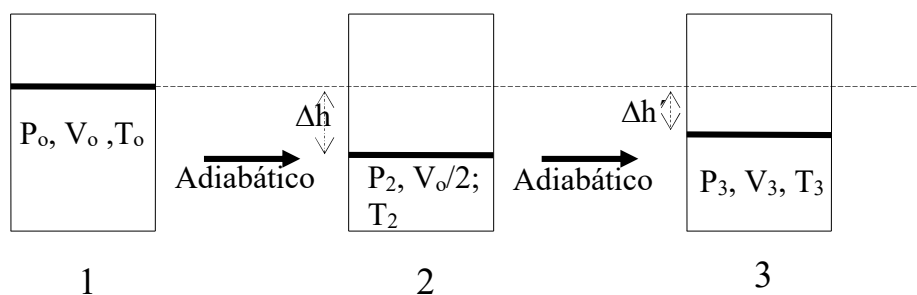
a) Como el sistema inicialmente está en equilibrio, debido a ello, se cumple que el peso del émbolo dirección vertical y sentido hacia abajo es igual a la fuerza que ejerce el gas vertical y sentido hacia arriba

$$m g = P_0 S \Rightarrow P_0 = \frac{m g}{S} = \frac{10 \cdot 9,8}{500 \cdot 10^{-4}} = 1960 \text{ Pa}$$

Al ser el gas noble

$$P_0 V_0 = n R T_0 \Rightarrow V_0 = \frac{n R T_0}{P_0} = \frac{2 \cdot 8,31 \cdot 300}{1960} = 2,54 \text{ m}^3$$

Los procesos que tienen lugar se resumen en la figura 1.



Designamos con  $U_0$  la energía interna del gas en el estado 1, siendo la energía potencial del pistón nula, ya que tomamos como referencia de energías potenciales la del pistón en esa posición, siendo también nula su energía potencial elástica ya que el muelle en esa posición tiene su longitud natural.

Con  $U_2$  representamos la energía interna en el estado 2. Siendo la energía potencial gravitatoria del pistón

$$-m g \Delta h = -m g \frac{V_0}{2A}$$

Y la potencial elástica del muelle:

$$\frac{1}{2} k \Delta h^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{m g A}{V_0} \right) \cdot \left( \frac{V_0}{2A} \right)^2 = \frac{1}{8} \frac{m g V_0}{A}$$

En el estado 3, la energía interna es  $U_3$ , la potencial gravitatoria

$$-m g \Delta h' = -m g \frac{V_0 - V_3}{A}$$

La energía potencial elástica vale:

$$\frac{1}{2} k (\Delta h')^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{m g A}{V_0} \right) \cdot \left( \frac{V_0 - V_3}{A} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{m g}{V_0 A} (V_0 - V_3)^2$$

Teniendo en cuenta que el pistón posee velocidad hay energía cinética

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \frac{4g V_0}{5A} = \frac{2 m g V_0}{5A}$$

Entre los estados 2 y 3 podemos escribir

$$U_2 - \frac{mgV_0}{2A} + \frac{1}{8} \frac{mgV_0}{A} = U_3 - mg \frac{V_0 - V_3}{A} + \frac{1}{2} \frac{mg}{A} \frac{(V_0 - V_3)^2}{V_0} + \frac{2}{5} \frac{mgV_0}{A} \Rightarrow$$

$$U_3 - U_2 = \frac{mg}{A} \left[ -\frac{V_0}{2} + \frac{V_0}{8} + (V_0 - V_3) - \frac{(V_0 - V_3)^2}{2V_0} - \frac{2V_0}{5} \right] \Rightarrow$$

$$U_3 - U_2 = \frac{mg}{A} \left[ \frac{15V_0}{40} - V_3 - \frac{(V_0 - V_3)^2}{2V_0} \right]$$

Por otra parte:

$$U_3 - U_2 = n C_v (T_3 - T_2) = n \frac{3}{2} R (T_3 - T_2) = 3R (T_3 - T_2)$$

$$3R (T_3 - T_2) = \frac{mg}{A} \left[ \frac{15V_0}{40} - V_3 - \frac{(V_0 - V_3)^2}{2V_0} \right] \quad (1)$$

Desde el estado 1 al estado 2 aplicamos la ley de transformación adiabática

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_0 \left( \frac{V_0}{\frac{V_0}{2}} \right)^{\gamma-1} = 300 \cdot 2^3 = 476 \text{ K}$$

Desde el estado 2 al estado 3 aplicamos la ley de transformación adiabática

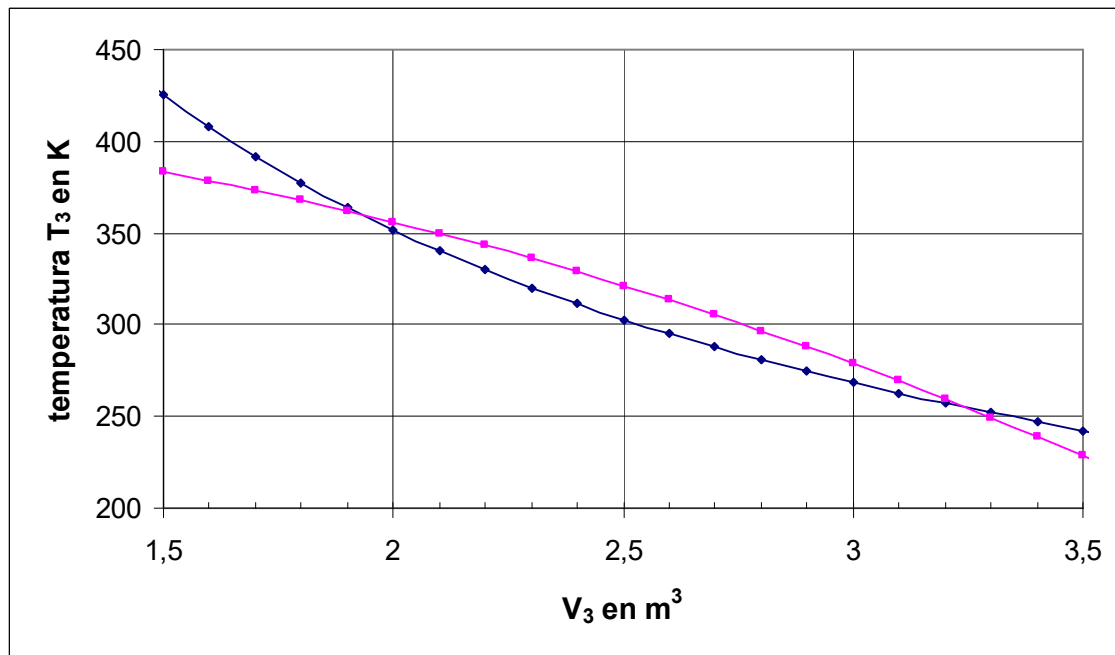
$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow 476 \cdot 1,27^3 = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow 558 = T_3 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = \frac{558}{V_3^3} \quad (2)$$

Damos valores numéricos a la ecuación (1).

$$\begin{aligned} 3 \cdot 8,31 (T_3 - 476) &= \frac{10 \cdot 9,8}{500 \cdot 10^{-4}} \left[ \frac{9 \cdot 2,54}{40} - V_3 - \frac{(2,54 - V_3)^2}{2 \cdot 2,54} \right] \Rightarrow \\ T_3 &= 476 + 78,62 \left[ 0,5315 - V_3 - \frac{(2,54 - V_3)^2}{5,08} \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow T_3 &= 476 + [44,93 - 78,62 V_3 - 15,476 (2,54 - V_3)^2] \quad (3) \end{aligned}$$

Para resolver el sistema formado por las ecuaciones (2) y (3), damos valores a  $V_3$  y representamos en el mismo gráfico las dos ecuaciones.





Las soluciones del sistema son aproximadamente:

$$1,90 \text{ m}^3 \quad \text{y} \quad 3,25 \text{ m}^3.$$

b) Representamos con  $x$  al pequeño desplazamiento hacia abajo del pistón respecto de la posición inicial. Ahora la presión del gas es  $P' > P_0$ . Las fuerzas que actúan sobre el pistón son:

$P'A$  vertical y hacia arriba;  $kx$  vertical y hacia arriba,  $mg$  vertical y hacia abajo. La fuerza resultante que actúa sobre el pistón y tiende a llevarlo a su posición inicial vale

$$F = P'S + kx - mg$$

Relacionamos las presiones  $P_0$  y  $P'$  teniendo en cuenta que el proceso es adiabático

$$\begin{aligned} P_0 V_0^\gamma &= P' (V')^\gamma = P' (V_0 - Ax)^\gamma \Rightarrow P' = P_0 \left( \frac{V_0}{V_0 - Sx} \right)^\gamma = P_0 \left( \frac{V_0}{V_0 - Sx} \cdot \frac{V_0 + Sx}{V_0 + Sx} \right)^\gamma \Rightarrow \\ &\Rightarrow P' = P_0 \left[ \frac{V_0 (V_0 + Sx)}{(V_0^2 - S^2 x^2)} \right]^\gamma \end{aligned}$$

Si tenemos en cuenta que  $V_0^2 \gg S^2 x^2$

$$P' = P_0 \left[ \frac{V_0 (V_0 + Sx)}{(V_0^2 - S^2 x^2)} \right]^\gamma \approx P_0 \left( 1 + \frac{Sx}{V_0} \right)^\gamma \approx P_0 \left( 1 + \gamma \frac{Sx}{V_0} \right)$$

Sustituyendo en F

$$F = P_o S \left( 1 + \gamma \frac{Sx}{V_o} \right) + kx - mg = P_o S + P_o S \gamma \frac{Sx}{V_o} + kx - mg = x \left( k + P_o S \gamma \frac{S}{V_o} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F = x \left( \frac{mgS}{V_o} + P_o \gamma \frac{S^2}{V_o} \right)$$

Los términos que aparecen en el paréntesis son todos constantes, esto implica que la fuerza es directamente proporcional a la elongación, por tanto, se trata de un movimiento armónico, cuyo periodo es :

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{\frac{S}{V_o} (mg + P_o \gamma S)}} = 2\pi \sqrt{\frac{10}{\frac{500 \cdot 10^{-4}}{2.54} \left( 10 \cdot 9.8 + 1960 \cdot \frac{5}{3} \cdot 400 \cdot 10^{-4} \right)}} = 9.37s$$

$$f = \frac{1}{9.37} = 0.107 \text{ Hz}$$

**14.-Un recinto de paredes rígidas de  $V = 100 \text{ L}$  contiene gas nitrógeno saturado de vapor de agua. La masa de los gases es  $114 \text{ g}$ . La presión total  $1 \text{ atm}$ ósfera. 1) Determinar la temperatura a la que se encuentran los gases. 2) Si el recipiente se calienta a volumen constante hasta  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , ¿cuál es la humedad relativa? 3) Si el recipiente se enfría a volumen constante hasta  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , ¿qué masa de agua condensa?**

**Datos. Presión de vapor del agua en kPa**

**$10^\circ\text{C}-1,23 \text{ kPa}$  ;  $15^\circ\text{C}-1,71 \text{ kPa}$  ;  $20^\circ\text{C}-2,34 \text{ kPa}$  ;**

**$25^\circ\text{C}-2,17 \text{ kPa}$  ;  $30^\circ\text{C}-4,25 \text{ kPa}$  ;  $35^\circ\text{C}-5,63 \text{ kPa}$  ;**

**$40^\circ\text{C}-7,38 \text{ kPa}$  ;  $50^\circ\text{C}-12,35 \text{ kPa}$  ;  $60^\circ\text{C}-19,93 \text{ kPa}$**

**Masa molar del agua  $18 \text{ g/mol}$ , masa molar del nitrógeno  $28 \text{ g/mol}$**

**$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$**

**El vapor de agua se comporta como gas ideal.**

1) En el problema se trata de una mezcla de gases, por lo que a cada uno de ellos podemos aplicar la ecuación de los gases perfectos. Designamos con  $T$  a la temperatura de los gases, con  $p_v$  a la presión de vapor del agua a la temperatura  $T$ .

$$p_v \cdot 100 = \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{18} \cdot 0,082 \cdot T \quad ; \quad g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_v \cdot 100 \cdot 18}{0,082 T} \quad (1)$$

$$(1 - p_v) \cdot 100 = \frac{g_{\text{N}_2}}{28} \cdot 0,082 \cdot T \quad ; \quad g_{\text{N}_2} = \frac{(1 - p_v) \cdot 100 \cdot 28}{0,082 T} \quad (2)$$

$$g_{\text{H}_2\text{O}} + g_{\text{N}_2} = 114$$

Con estas tres ecuaciones no podemos resolver el problema ya que son cuatro incógnitas. Tenemos que recurrir a los datos de la presión de vapor en función de la temperatura. Para una temperatura  $T$ , la tabla nos da la presión de vapor, la ecuación (1) nos permite calcular los gramos de vapor de agua y la ecuación (2) los gramos de nitrógeno. La solución es aquella temperatura para la cual la suma de los gramos de vapor de agua y de nitrógeno sea  $114$ .

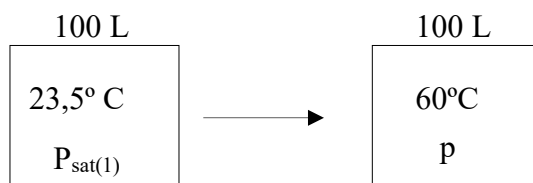
Los cálculos los presentamos en forma de tabla

$t/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p_v/\text{kPa}$	$P_v/\text{atm}$	$1-p_v= p_{\text{N}_2}$	$g_{\text{H}_2\text{O}}$ según ecuación(1)	$g_{\text{N}_2}$ según ecuación (2)	$g_{\text{H}_2\text{O}}+g_{\text{N}_2}$
10	283	1,23	0,0121	0,989	0,94	119,3	120,3
15	288	1,71	0,0169	0,983	1,29	116,5	117,8
20	293	2,34	0,0231	0,977	1,73	113,9	115,6
25	298	3,17	0,0313	0,969	2,31	111,0	113,3
30	303	4,25	0,0419	0,958	3,04	108,0	111,0
35	308	5,63	0,0556	0,943	3,96	194,5	108,5
40	313	7,38	0,0728	0,927	5,11	101,1	106,2
50	323	12,35	0,1219	0,878	8,28	92,8	101,1
60	333	19,93	0,1967	0,803	13,0	82,3	95,3

La solución está comprendida entre 293 y 298 grados. Para precisar el valor de la temperatura suponemos una variación lineal de los gramos totales con la temperatura:

$$\frac{298 - 293}{113,3 - 115,6} = \frac{298 - x}{113,3 - 114} \Rightarrow 298 - x = 1,5^\circ \Rightarrow x = 296,5 \text{ K} = 23,5^\circ \text{ C}$$

2) El proceso de cambio es el siguiente:



La humedad relativa es:

$$h = 100 \frac{p}{P_{\max}(60^\circ \text{ C})} = 100 \frac{p}{0,19667}$$

Para calcular p, hacemos uso de la ley de los gases:

$$\frac{P_{\text{sat}(1)}}{273 + 23,5} = \frac{p}{273 + 60} \Rightarrow p = \frac{333}{296,5} P_{\text{sat}(1)}$$

El valor de  $p_{\text{sat}(1)}$  lo obtenemos interpolando en la tabla de las presiones de vapor

$$\frac{0,0313 - 0,0231}{25 - 20} = \frac{0,0313 - p_{\text{sat}(1)}}{25 - 23,5} \Rightarrow 0,0313 - p_{\text{sat}(1)} = \frac{0,0082 \cdot 1,5}{5} = 0,0025 \Rightarrow$$

$$p_{\text{sat}(1)} = 0,0313 - 0,0025 = 0,0288 \text{ atm} \Rightarrow p = \frac{333}{296,5} \cdot 0,0288 = 0,032 \text{ atm}$$

La humedad relativa es:

$$h = 100 \cdot \frac{0,032}{0,1967} = 16,3\%$$

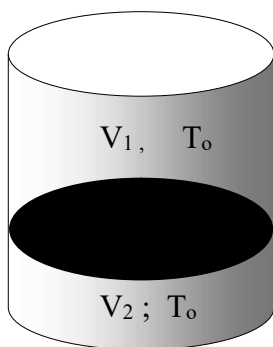
3) Determinamos la cantidad de vapor de agua que existen en los 100 litros que se encuentran a la temperatura de 23,5°C y con la presión de vapor  $p_{\text{sat}(1)} = 0,0288 \text{ atm}$ , para ello aplicamos la ecuación (1)-

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,0288 \cdot 100 \cdot 18}{0,082 \cdot (273 + 23,5)} = 2,13 \text{ g}$$

Cuando se disminuye la temperatura a 10 °C el vapor de agua que queda en los 100 L es 0,94 g (calculado en la tabla), por tanto, condensan

$$2,13 - 0,94 = 1,19 \text{ g}$$

**15.- Un cilindro vertical está cerrado por ambos extremos; lleva un émbolo en su interior que se puede desplazar sin rozamiento. En la parte superior existe un mol de gas perfecto a la temperatura  $T_0$  y ocupa un volumen  $V_1$ . En la parte inferior existe un mol del mismo gas a la misma temperatura y ocupa un volumen  $V_2$ . El volumen  $V_1 = 4 V_2$ . Se pide la temperatura para la cual el volumen superior es tres veces el inferior.**



La razón de que el volumen superior sea mayor que el inferior es porque el émbolo presiona al gas inferior, y eso determina que la presión del gas inferior sea mayor que la del superior.

Designamos con  $V_T$  al volumen total del cilindro, con  $V_1$  el volumen superior y  $V_2$  el volumen inferior cuando la temperatura es  $T_0$ .

$$V_T = V_1 + V_2 = 4V_2 + V_2 = 5V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{V_T}{5}$$

$$\Rightarrow V_T = V_1 + V_2 = V_1 + \frac{V_T}{5} \Rightarrow V_1 = \frac{4V_T}{5}$$

$M$  representa la masa del émbolo y  $S$  su superficie. Aplicamos la ecuación de los gases perfectos a los dos compartimentos.

$$P_0 \frac{4V_T}{5} = R T_0 ; \left( P_0 + \frac{Mg}{S} \right) \cdot \frac{V_T}{5} = R T_0 \Rightarrow P_0 \frac{4V_T}{5} = \left( P_0 + \frac{Mg}{S} \right) \cdot \frac{V_T}{5} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{4}{5} P_0 = \frac{P_0}{5} + \frac{Mg}{5S} \Rightarrow 3P_0 = \frac{Mg}{S}$$

Operamos siguiendo el procedimiento anterior cuando la temperatura del gas es  $T$ . El volumen total es el mismo, ahora los volúmenes superior e inferior son respectivamente  $V'_1$  y  $V'_2$

$$V_T = V'_1 + V'_2 = 3V'_2 + V'_2 = 4V'_2 \Rightarrow V'_2 = \frac{V_T}{4} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_T = V'_1 + V'_2 = V'_1 + \frac{V_T}{4} \Rightarrow V'_1 = \frac{3V_T}{4}$$

$$P' \frac{3V_T}{4} = R T_0 ; \left( P' + \frac{Mg}{S} \right) \cdot \frac{V_T}{4} = R T_0 \Rightarrow P' \frac{3V_T}{4} = \left( P' + \frac{Mg}{S} \right) \cdot \frac{V_T}{4} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{3}{4} P' = \frac{P'}{4} + \frac{Mg}{4S} \Rightarrow 2P' = \frac{Mg}{S} \Rightarrow 3P_0 = 2P' \Rightarrow P' = \frac{3P_0}{2}$$

Aplicamos la ecuación de los gases perfectos entre los volúmenes superiores a la

temperaturas  $T_0$  y a  $T'$ .

$$\frac{P_0 \cdot \frac{4V_T}{5}}{T_0} = \frac{P'' \cdot \frac{3V_T}{4}}{T''} \Rightarrow \frac{4P_0}{5T_0} = \frac{3P''}{4T''} = \frac{3 \cdot \frac{3P_0}{2}}{4T''} \Rightarrow T'' = \frac{45}{32}T_0$$

16.-(344). La ecuación de Clausius-Clapeyron se aplica a una sustancia pura que se encuentra en equilibrio entre dos fases, y su expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Si nos referimos a un equilibrio líquido vapor,  $p$  es la presión de vapor de la sustancia y  $\Delta H$  su calor de vaporización por mol,  $\Delta V$  es la diferencia de volúmenes por mol entre la fase vapor y la fase líquida.

a) Utilizando la ecuación anterior y los datos experimentales que aparecen en los datos del problema determinar a qué presión hervirá el agua pura cuando su temperatura es de  $20^\circ\text{C}$ .

b) Estimar a qué temperatura hervirá el agua pura en una montaña de 2000 m de altura, sabiendo que a nivel del mar la temperatura es  $20^\circ\text{C}=293\text{ K}$  y que ésta disminuye según la ley  $T = 293 - \lambda z$ ,  $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-3}\text{ K/m}$

Suponer que el vapor de agua se comporta como un gas perfecto.

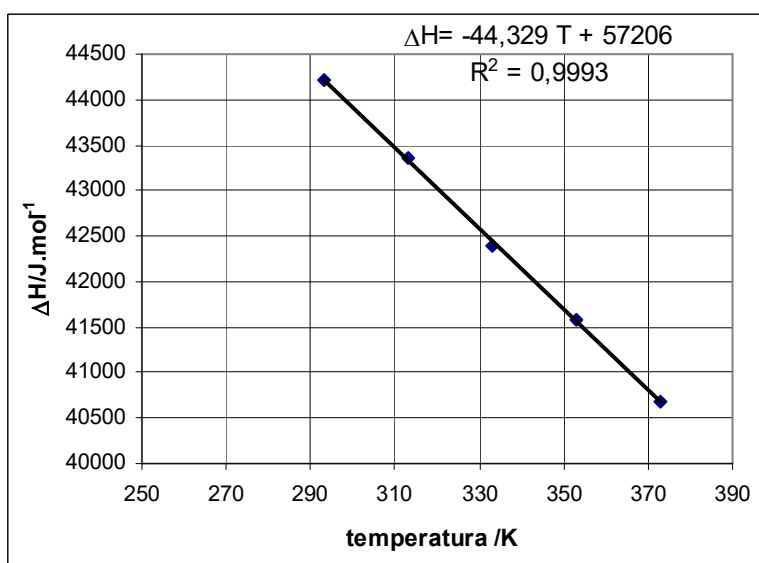
Datos:

Temperatura /K	293	313	333	353	373
$\Delta H$ en J/mol	$44,2 \cdot 10^3$	$43,4 \cdot 10^3$	$42,4 \cdot 10^3$	$41,6 \cdot 10^3$	$40,7 \cdot 10^3$

Masa molar promedio del aire  $M= 29\text{ g/mol}$ .

a) Una sustancia pura en estado líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión externa que actúa sobre ella.

Si queremos integrar la ecuación de Clausius –Clapeyron debemos encontrar una relación entre la entalpía de vaporización y la temperatura. Para ello representamos en una gráfica los datos experimentales:



Los datos se ajustan bien mediante una relación lineal.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-44,329T + 57206}{T(V_{\text{vapor}} - V_{\text{líquido}})}$$

Dado que el volumen de un mol de agua en forma de vapor es mucho mayor que el volumen de ese mol en estado líquido, hacemos la aproximación de que la diferencia de volúmenes es el volumen de la fase vapor.

Aplicamos la ecuación de los gases perfectos a la fase vapor

$$pV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{p}$$

Sustituyendo en la ecuación y separando variables resulta:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{-44,329T + 57206}{\frac{RT^2}{p}} \Rightarrow \int \frac{dp}{p} = \frac{1}{R} \left[ \int -\frac{44,329}{T} dT + \int \frac{57206}{T^2} dT \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln p &= -\frac{44,329}{8,31} \ln T - \frac{57206}{8,31 \cdot T} + \text{Cte} = -5,32 \ln T - \frac{6884}{T} + \text{Cte} \quad (1) \end{aligned}$$

Para hallar el valor de la constante de integración utilizamos el hecho experimental de que el agua pura hierve a  $100\text{ }^\circ\text{C} = 373\text{ K}$  cuando la presión de vapor es  $101\ 325\text{ Pa} = 1\text{ atm}$ .

$$\ln 101325 = -5,32 \ln 373 - \frac{6884}{373} + \text{Cte} \Rightarrow \text{Cte} = 11,53 + 31,5 + 18,46 = 61,49$$

Sustituyendo este valor de la constante en la ecuación (1)

$$\begin{aligned} \ln p &= -5,32 \ln(273 + 20) - \frac{6884}{(273 + 20)} + 61,49 \Rightarrow \ln p = 7,78 \Rightarrow p = 2384\text{ Pa} \\ p &= \frac{2384}{101325} \cdot 760 = 17,9\text{ mmHg} \end{aligned}$$

b) Calculamos el valor de la presión que existe en lo alto de la montaña. La variación de la presión con la altura es:

$$dP = -\rho g dz \quad (2)$$

El signo menos indica que la presión disminuye con la altura. En la ecuación anterior puede admitirse, sin apenas error, que  $g$  es la misma que en la superficie terrestre y que la densidad del aire la expresamos en función de la presión y la temperatura, aplicando la ley de los gases perfectos.

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow P = \frac{\rho RT}{M} = \frac{\rho R(293 - \lambda z)}{M} \Rightarrow \rho = \frac{PM}{R(293 - \lambda z)}$$

Sustituyendo en la ecuación (2)



$$dP = -\frac{P M g}{R(293 - \lambda z)} dz \Rightarrow \int \frac{dP}{P} = -\frac{M g}{R} \int \frac{dz}{293 - \lambda z}$$

Para resolver la segunda integral hacemos el cambio de variable

$$293 - \lambda z = a \Rightarrow da = -\lambda dz \Rightarrow dz = -\frac{da}{\lambda}$$

$$\begin{aligned} \int \frac{dP}{P} &= -\frac{M g}{R} \int \frac{dz}{293 - \lambda z} \Rightarrow \ln P = -\frac{M g}{R} \int -\frac{da}{\lambda a} \Rightarrow \ln P = \frac{M g}{R \lambda} \ln a + Cte \Rightarrow \\ &\Rightarrow \ln P = \frac{M g}{R \lambda} \ln(293 - \lambda z) + Cte \end{aligned}$$

Para hallar la constante de integración, sabemos que cuando  $z=0$  (nivel del mar) la presión es una atmósfera,  $P_0 = 101325$  Pa

$$\begin{aligned} \ln P_0 &= \frac{M g}{R \lambda} \ln 293 + Cte \Rightarrow Cte = \ln P_0 - \frac{M g}{R \lambda} \ln 293 \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln P &= \frac{M g}{R \lambda} \ln(293 - \lambda z) + \ln P_0 - \frac{M g}{R \lambda} \ln 293 \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = \frac{M g}{R \lambda} \left( \ln \frac{293 - \lambda z}{293} \right) \end{aligned}$$

Sustituyendo valores numéricos en la última ecuación

$$\begin{aligned} \ln \frac{P}{101325} &= \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8}{8,31 \cdot 6,5 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{293 - 6,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2000}{293} = -0,239 \Rightarrow \frac{P}{101325} e^{-0,239} \Rightarrow \\ &\Rightarrow P = 7,98 \cdot 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Vayamos a la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H}{T V_{\text{liquido}}} = \frac{-44,329T + 57206}{T \cdot \frac{R T}{p}} \Rightarrow \frac{dp}{P} = \left( -\frac{44,329}{R T} + \frac{57206}{R T^2} \right) dT = \left( \frac{5,33}{T} + \frac{6884}{T^2} \right) dT \Rightarrow \\ \Rightarrow \int_{101325}^{7,98 \cdot 10^4} \frac{dp}{P} &= -5,33 \int_{373}^{T_E} \frac{dT}{T} + 6884 \int_{373}^{T_E} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{7,98 \cdot 10^4}{101325} = -5,33 \ln \frac{T_E}{373} - 6884 \left( \frac{1}{T_E} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow -0,239 &= -5,33 \ln \frac{T_E}{373} - \frac{6884}{T_E} + 18,46 \Rightarrow 18,70 = 5,33 \ln \frac{T_E}{373} + \frac{6884}{T_E} \quad (3) \end{aligned}$$

La ecuación (3) la resolvemos por tanteo

$$\begin{aligned} T_E = 363 \text{ K} \quad 18,70 < -0,14 + 18,96 &; \quad T_E = 365 \text{ K} \quad 18,70 < -0,12 + 18,86 \\ T_E = 367 \text{ K} \quad 18,70 > -0,086 + 18,76 &; \quad T_E = 366,8 \text{ K} \quad 18,70 > -0,089 + 18,76 \\ T_E = 366,6 \text{ K} \quad 18,70 \approx -0,092 + 18,78 & \end{aligned}$$

Damos este último valor como solución  $T_E = 366,6 \text{ K} = 93,6 \text{ °C}$

17. (391).-Determinar las constantes críticas del dióxido de carbono sabiendo que las constantes  $a$  y  $b$  de la ecuación de van der Waals son:

$$a = 3,60 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2} ; b = 4,28 \cdot 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Un mol de dióxido de carbono ocupa un volumen de 0,40 L a una temperatura de 50°C.

Determinar la presión utilizando la ecuación de los gases perfectos y la de van der Waals

Dibuje las isotermas de un mol de gas ideal y de van der Waals

La ecuación de van der Waals para un mol de sustancia es:  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

En el punto crítico la curva debida a la ecuación anterior tiene un punto de inflexión, por tanto, las condiciones de tal estado es que las siguientes derivadas son nulas.

$$\frac{dP}{dV}(T \text{ cte}) = 0 \quad \frac{d^2P}{dV^2}(T \text{ cte}) = 0$$

Despajamos la presión de la ecuación de van der Waals

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \frac{dP}{dV} = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

Despejamos  $RT$  de cada una de las ecuaciones anteriores e igualamos los segundos miembros.

$$RT = \frac{2a(V-b)^2}{V^3} ; RT = \frac{3a(V-b)^3}{V^4} \Rightarrow \frac{2a(V-b)^2}{V^3} = \frac{3a(V-b)^3}{V^4} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{V-b}{V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2V = 3V - 3b \Rightarrow V_c = 3b$$

$$\Rightarrow RT = \frac{2a(3b-b)^2}{27b^3} \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb} \Rightarrow P_c = \frac{8a}{3b-b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

Sustituyendo los valores numéricos

$$V_c = 3 \cdot 4,28 \cdot 10^{-2} = 0,13 \frac{\text{L}}{\text{mol}} ; T_c = \frac{8 \cdot 3,60 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}}{27 \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{molK}} \cdot 4,28 \cdot 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 303,9\text{K}$$

$$P_c = \frac{3,60 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}}{27 (4,28 \cdot 10^{-2})^2 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}} = 72,8 \text{ atm}$$

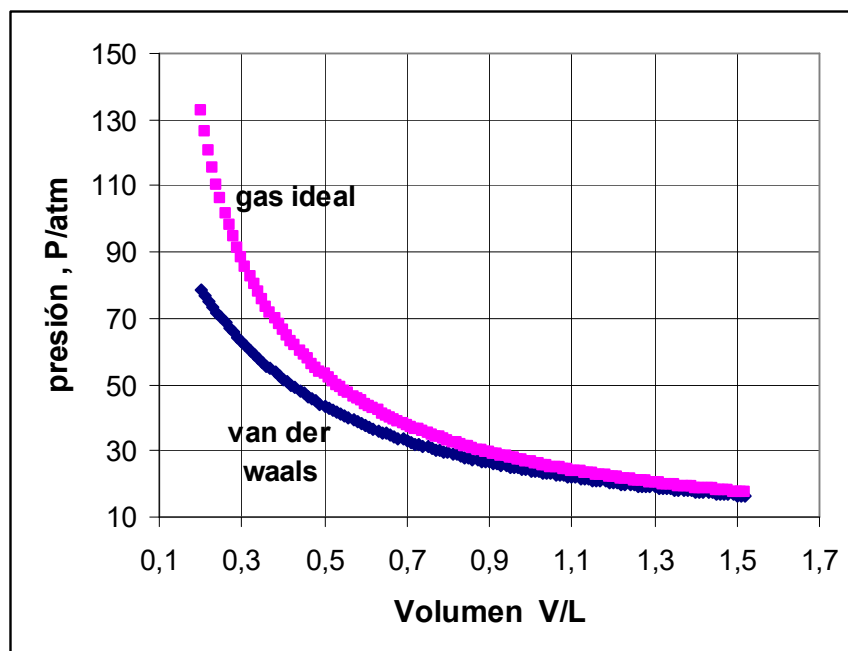
Ecuación de los gases perfectos

$$P = \frac{R T}{V} = \frac{0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} \cdot (273 + 50)\text{K}}{0,40\text{L}} = 66,2 \text{ atm}$$

Ecuación de van der Waals

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{0082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} \cdot (273 + 50)\text{K}}{(0,40 - 4,28 \cdot 10^{-2}) \frac{\text{L}}{\text{mol}}} - \frac{3,60 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2}}{\left(0,40 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2} = 74,1\text{atm} - 22,5 \text{ atm}$$

$$P = 51,6\text{atm}$$



Observe que a presiones relativamente bajas la ecuación de los gases ideales coincide con la de van der Waals y discrepan cuando las presiones son elevadas.

**18. (404.)- Un cilindro dotado de un pistón movable, contiene 28,40 g de aire y 6,00 gramos de agua.**

**a) Determinar la indicación de un manómetro conectado al cilindro cuando esté a la temperatura de  $-24^{\circ}\text{C}$  y un volumen de 1) 20 L , 2) 10 L y 3) 5 L.**

**b) Determinar la indicación del manómetro para los tres volúmenes anteriores pero a la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$**

**El problema debe resolverse empleando únicamente los datos siguientes: Densidad del aire en condiciones normales,  $1,26 \text{ g/L}$ ; densidad del vapor de agua saturado a  $100^{\circ}\text{C}$  ,  $0,60 \text{ g/L}$  ; densidad del hielo  $0,99 \text{ g/cm}^3$ .**

a) A la temperatura de  $-24^{\circ}\text{C}$  el agua del cilindro se encontrará en estado sólido y ocupará un volumen de  $V = \frac{6,00 \text{ g}}{0,99 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \approx 6,1 \text{ cm}^3$ . La fase gaseosa en contacto con el

hielo es aire y una pequeñísima cantidad de vapor de agua en equilibrio con el hielo, por lo que prácticamente puede considerarse que el aire ocupa todo el volumen del cilindro. La presión que indicará el manómetro será la que ejerza el aire ya que la presión de la del vapor del agua es en este caso insignificante.

$$P(20,0 - 6,1 \cdot 10^{-3}) = \frac{28,4 \text{ g}}{M_{\text{aire}}} \cdot 0,082 \cdot (273 - 24) \quad (1)$$

Para hallar la masa molecular promedio del aire utilizamos el dato de su densidad en condiciones normales

$$P_o = \frac{1,29}{M_{\text{aire}}} \cdot R \cdot 273 \Rightarrow M_{\text{aire}} = \frac{1,29 R \cdot 273}{1}$$

Sustituyendo en la ecuación (1) y para el volumen del cilindro 20 L.

$$P(20,0 - 6,1 \cdot 10^{-3}) = \frac{28,4 \text{ g}}{1,29 R \cdot 273} \cdot R \cdot (273 - 24) \Rightarrow P = \frac{28,4 \cdot 249}{1,29 \cdot 273 \cdot (20,0 - 6,1 \cdot 10^{-3})} \approx 1,00 \text{ atm}$$

2) Para el volumen del cilindro 10 L

$$P = \frac{28,4 \cdot 249}{1,29 \cdot 273 \cdot (10,0 - 6,1 \cdot 10^{-3})} = 2,01 \text{ atm}$$

3) Para el volumen del cilindro 5 L

$$P = \frac{28,4 \cdot 249}{1,29 \cdot 273 \cdot (5 - 6,1 \cdot 10^{-3})} = 4,02 \text{ atm}$$

b) Al ser la temperatura  $100^{\circ}\text{C}$  habrá en el aire vapor de agua. El aire puede estar o no saturado de vapor de agua, lo que depende del volumen del cilindro y la masa de agua.

1) Utilizamos el valor de la densidad del vapor de agua saturado para conocer la cantidad que tiene que haber de agua en estado de vapor para que se cumpla el estado de saturación

$$0,60 = \frac{m(\text{Vapor de agua})}{20} \Rightarrow m(\text{Vapor de agua}) = 12 \text{ g}$$

El resultado anterior nos indica que no se alcanza la saturación cuando el volumen del cilindro es 20 L. Si el aire estuviese saturado ejercería una presión de una atmósfera, como solamente existe la mitad de agua, la presión ejercida por el vapor es 0,5 atm. La presión indicada por el manómetro es:

$$P = P_{\text{aire}} + P_{\text{vapor de agua}} = \frac{28,4 \cdot R : 373}{1,29 \cdot R \cdot 273 \cdot 20} + 0,5 = 1,5 + 0,5 = 2,0 \text{ atm}$$

2) Volumen del cilindro 10 L

$$0,60 = \frac{m(\text{Vapor de agua})}{10} \Rightarrow m(\text{Vapor de agua}) = 6 \text{ g}$$

En este caso el aire está saturado de vapor de agua y ejercerá una presión de 1 atmósfera.

La presión indicada por el manómetro es:

$$P = P_{\text{aire}} + P_{\text{vapor de agua}} = \frac{28,4 \cdot R : 373}{1,29 \cdot R \cdot 273 \cdot 10} + 1,0 = 3,0 + 1,0 = 4,0 \text{ atm}$$

3) Volumen del cilindro 5 L

$$0,60 = \frac{m(\text{Vapor de agua})}{5} \Rightarrow m(\text{Vapor de agua}) = 3 \text{ g}$$

En este caso el aire se encuentra saturado de vapor de agua y habrá tres gramos de agua en estado líquido

La presión indicada por el manómetro es:

$$P = P_{\text{aire}} + P_{\text{vapor de agua}} = \frac{28,4 \cdot R : 373}{1,29 \cdot R \cdot 273 \cdot \left(5 - \frac{6,1}{2} \cdot 10^{-3}\right)} + 1,0 = 6,0 + 1,0 = 7,0 \text{ atm}$$

19. (420.)- Se dispone de dos balones esféricos de distintos volúmenes. Uno se llena con aire caliente a la temperatura de 373 K y el otro con vapor de agua a esa misma temperatura. Se comprueba que ambos balones pueden izar una masa total de 300 kg en la superficie terrestre. En esta masa está incluida la masa de la envoltura, de las cuerdas y de todos los elementos empleados en el experimento. La temperatura ambiente es  $T_0 = 293$  K y la presión  $p_0 = 10^5$  Pa.

a) Calcular los volúmenes de los balones.

b) Determinar la cantidad de calor aportada al aire atmosférico para llenar el balón de aire y realizar el mismo cálculo para el balón que contiene el vapor de agua.

c) Se encuentra que justamente acabado de llenar el balón de aire se produce una pérdida de fuerza ascendente a razón de  $k_1 = 0,30$  N/s. Se pide la pérdida  $k_2$  para el balón de vapor de agua, para los dos casos siguientes. 1) El agua condensada procedente del vapor se retiene en el propio balón 2) El agua condensada se expulsa al exterior del balón.

Las envolturas de los balones son del mismo material, por tanto, conducen por igual el calor, además no permiten pérdidas ni de aire ni de vapor de agua. Se admite que tanto el aire como el vapor de agua se comportan como gases ideales.

Datos. Masa molar el aire  $M_A = 0,029$  kg/mol, Masa molar el agua  $M_W = 0,018$  kg/mol, capacidad calorífica a volumen constante  $C_v = (5/2) R$ , calor específico del agua líquida  $C_w = 4200$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, temperatura de ebullición del agua a  $p_0$ , 373 K, calor de vaporización del agua  $\lambda = 2,3 \cdot 10^6$  J/Kg

a) La fuerza ascensional es igual al empuje del aire sobre el balón menos el peso del contenido del balón.

$$V_1 \rho_{293} g - V_1 \rho_{373} g = 300 \cdot g \Rightarrow V_1 = \frac{300}{\rho_{293} - \rho_{373}}$$

Para determinar las densidades hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos, admitiendo que la presión del aire dentro del globo es la misma que la presión exterior  $p_0$ .

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V} RT = \frac{g}{VM} RT \Rightarrow p = \frac{\rho}{M} RT$$

Aplicamos la ecuación anterior

$$p_0 = \frac{\rho_{293}}{M_A} R 293 \Rightarrow ; \Rightarrow \rho_{293} = \frac{p_0 M_A}{R 293} \quad ; \quad p_0 = \frac{\rho_{373}}{M_A} R 373 \Rightarrow \rho_{373} = \frac{p_0 M_A}{R 373}$$

$$V_1 = \frac{300}{\frac{p_0 M_A}{R 293} - \frac{p_0 M_A}{R 373}} = \frac{300}{\frac{p_0 M_A}{R} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{373} \right)} = \frac{300}{8,31 \cdot \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{373} \right)} = 1174 \text{ m}^3$$

Para el balón de agua partimos de la misma ecuación inicial, el empuje es el mismo que en el caso anterior pero el peso del contenido cambia ya que la densidad del vapor de agua es diferente de la del aire.

$$V_2 = \frac{300}{\rho_{293} - \rho_{373(w)}}$$

$$p_0 = \frac{\rho_{373(w)}}{M_w} R 373 \Rightarrow \rho_{373(w)} = \frac{p_0 M_w}{R 373} \Rightarrow$$

$$V_2 = \frac{300}{\frac{p_0 M_A}{R 293} - \frac{p_0 M_w}{R 373}} = \frac{300}{\frac{p_0}{R} \left( \frac{M_A}{293} - \frac{M_w}{373} \right)} = \frac{300}{8,31 \left( \frac{0,029}{293} - \frac{0,018}{373} \right)} = 492 \text{ m}^3$$

b)

$$Q_1 = n C_p \Delta t = \frac{p_0 V_1}{R T_1} \cdot \frac{7}{2} R \cdot (T_1 - T_0) = \frac{10^5 \cdot 1174}{373} \cdot \frac{7}{2} (373 - 293) = 8,81 \cdot 10^7 \text{ J}$$

En el caso del balón de vapor de agua primero es preciso calentar el agua líquida desde 293°C a 373 °C y a continuación pasarla al estado de vapor.

$$Q_2 = m_w C_w (T_1 - T_0) + m_w \lambda \quad p_0 V_2 = \frac{m_w}{M_w} R T_1 \Rightarrow m_w = \frac{p_0 V_2 M_w}{R T_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q_2 = \frac{p_0 V_2 M_w}{R T_1} [C_w (T_1 - T_0) + \lambda] = \frac{10^5 \cdot 492 \cdot 0,018}{8,31 \cdot 373} [4200 \cdot 80 + 2,3 \cdot 10^6] = 75,3 \cdot 10^7 \text{ J}$$

c) La pérdida de fuerza ascensional se debe a que en el caso del balón de aire hay una pérdida de energía calorífica al ambiente y esto determina una disminución de la temperatura del aire y, si la presión es la misma, a una disminución del volumen. Observamos que el peso del contenido del balón no cambia ya que el número de moles de aire es el mismo, puesto que la envoltura del balón permite el paso del calor pero no del aire.

Designamos con  $q_1$  a la pérdida del calor por unidad de tiempo, en un tiempo posterior  $dt$  a que el balón se ha llenado. La pérdida de calor es  $q_1 dt$ ; y la variación de la temperatura  $dT$  y del volumen del balón  $dV_1$ .

$$q_1 dt = n C_p dT \quad ; \quad p_0 dV_1 = n R dT \Rightarrow n dT = \frac{p_0 dV_1}{R} \Rightarrow q_1 dt = C_p \frac{p_0 dV_1}{R} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dV_1 = \frac{q_1 R dt}{p_0 C_p}$$

La variación de la fuerza ascensional es:

$$F_{\text{asc}} = V_1 \rho_o g \Rightarrow dF_{\text{asc}} = \rho_o g dV_1 = \rho_o g \frac{q_1 R dt}{p_o C_p} \text{ como } \rho_o = \frac{p_o M_A}{R T_o} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dF_{\text{asc}} = \frac{p_o M_A}{R T_o} g \frac{q_1 R dt}{p_o C_p} \Rightarrow dF_{\text{asc}} = \frac{M_A}{T_o C_p} g q_1 dt \Rightarrow \frac{dF_{\text{asc}}}{dt} = k_1 = \frac{M_A}{T_o C_p} g q_1 \quad (1)$$

Designamos con  $q_2$  al calor emitido por unidad de tiempo. Un tiempo posterior  $dt$  a que el balón se ha llenado, el calor perdido es  $q_2 dt$  y ese calor perdido lo ha proporcionado el paso de una cantidad  $dm$  en kg de vapor de agua que se convierte en agua líquida.

$$q_2 dt = dm \lambda = dn M_w \lambda$$

En esta ecuación  $dn$  es el número de moles. La disminución del volumen debido a esos moles es  $dV_2$ .

$$p_o dV_2 = dn R T_1 = \frac{q_2 dt}{M_w \lambda} R T_1 \Rightarrow dV_2 = \frac{q_2 dt}{p_o M_w \lambda} R T_1$$

La variación de la fuerza ascensional es:

$$dF_{\text{asc}}(W) = \rho_o g dV_2 = \frac{p_o M_A}{R T_o} g \frac{q_2 dt}{p_o M_w \lambda} R T_1 = \frac{M_A}{T_o} g \frac{q_2 dt}{M_w \lambda} T_1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dF_{\text{asc}}(W)}{dt} = k_2 = \frac{M_A}{T_o} g \frac{q_2}{M_w \lambda} T_1 \quad (2)$$

Los calores perdidos a través de las envolturas de los balones son proporcionales a la superficie

$$q_1 = k \cdot 4\pi R_1^2 \quad ; \quad q_2 = k \cdot 4\pi R_2^2 \Rightarrow q_2 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 q_1$$

Poniendo los radios en función de los volúmenes

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R_1^3 \quad ; \quad V_2 = \frac{4}{3}\pi R_2^3 \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{R_2}{R_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow q_2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{2}{3}} q_1$$

Dividiendo la ecuación (2) por la (1)



$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\frac{M_A}{T_o} g \frac{q_2}{M_w \lambda} T_1}{\frac{M_A}{T_o C_P} g q_1} = \frac{\frac{q_2}{M_w \lambda} T_1}{\frac{1}{C_P} q_1} = \frac{T_1 C_P}{M_w \lambda} \frac{q_2}{q_1} = \frac{T_1 C_P}{M_w \lambda} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{2}{3}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{373 \cdot \frac{7}{2} 8,31}{0,018 \cdot 2,3 \cdot 10^6} \left( \frac{492}{1174} \right)^{\frac{2}{3}} = 0,15 \Rightarrow k_2 = 0,15 \cdot 0,30 = 0,045 \frac{N}{s}$$

Para el caso de echar el agua fuera del balón, al término analizado anteriormente hemos de restar el peso de agua formados

$$dF_{asc}(W2) = \frac{M_A}{T_o} g \frac{q_2 dt}{M_w \lambda} T_1 - \frac{q_2 dt}{\lambda} g \Rightarrow \frac{dF_{asc}(W2)}{dt} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{M_A}{T_o} \frac{g}{M_w \lambda} T_1 - \frac{g}{\lambda} \right] q_1 = k_3$$

$$\Rightarrow \frac{k_3}{k_1} = \frac{\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{g}{\lambda} \left[ \frac{M_A}{T_o M_w} T_1 - 1 \right]}{\frac{M_A}{T_o C_P} g} = \frac{\left( \frac{492}{1174} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot 10^6} \left[ \frac{0,029 \cdot 393}{293 \cdot 0,018} - 1 \right]}{\frac{0,029}{293 \cdot \frac{7}{2} 8,31}} = 0,084 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_3 = 0,084 \cdot 0,30 = 0,025 \frac{N}{s}$$

