

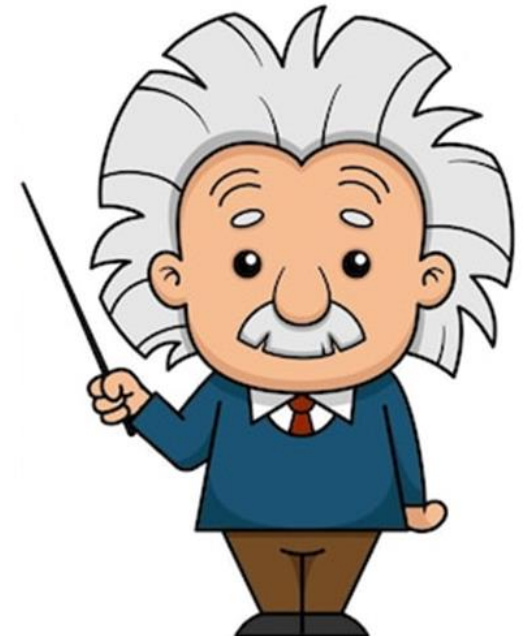
Fisicoquímica 1

QM2511

Enero – Marzo 2024

Objetivo General

- Que el estudiante **comprenda los conceptos fundamentales** de la Termodinámica y su aplicación al equilibrio de fases y al equilibrio químico.
- **Conocer las propiedades de los gases ideales y reales** ya que serán utilizados como sustancia modelo para la introducción a las leyes de la Termodinámica y sus aplicaciones en el equilibrio de fase y equilibrio químico, respectivamente.
- Al finalizar el curso, el alumno **debe tener criterio** para determinar si una reacción es espontánea, si un sistema se encuentra en equilibrio, como se calcula la constante de equilibrio, etc., para lo cual necesita abstraer, relacionar y manejar conceptos como energía libre, entropía, contenido de trabajo, entalpía, energía interna, trabajo, calor, temperatura, actividades, etc., en su aplicación a los cambios de estado y a las reacciones química. Esto le permitirá resolver problemas del nivel de dificultad que contiene los libros de consulta sugerida



Contenido



- **LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA:** presión, volumen y temperatura. Ley Cero de la termodinámica. Unidades. Escalas de Temperatura. Comportamiento de los gases perfectos. Leyes de Boyle y Gay-Lussac, principio de Avogadro, ley de Dalton y la ecuación de Estado de los gases perfectos. Gases reales. Interacciones moleculares. Factor de compresibilidad, coeficiente viriales, constante críticas, la ecuación de Van der Waals. El principio de los estados correspondientes. Problemas.

Contenido



- **LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA:** definiciones; sistema, alrededores, paredes, universo. Tipos de sistemas. Propiedades extensivas e intensivas. Estado de un sistema. Procesos. Tipos de procesos. Trabajo, calor y energía. La primera ley. Definición mecánica del calor. Energía interna. La primera ley para un sistema abierto. Diferentes tipos de trabajo. Procesos reversibles. Diferentes tipos de procesos. Entalpía. Capacidad calórica. Termoquímica, cambios de entalpía de referencia. Entalpía de los cambios físicos. Entalpía de reacción. Entalpía de formación. Ley de Hess. Variación del cambio de entalpía con la temperatura. Formulación matemática: funciones de estado y diferenciales exactos; aplicaciones a los cambios de energía interna y de entalpía.

Contenido



- **LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA:** procesos espontáneos. La dispersión de energía. Entropía. Interpretación estadística. Definición termodinámica. Cambios de entropía para los diferentes procesos. La “tercera ley de la termodinámica”. Eficiencia de procesos térmicos. El ciclo de Carnot. Desmagnetización adiabática. Funciones de Helmholtz y de Gibbs. combinación de la primeras y segunda ley. Relaciones de Maxwell. Relaciones termodinámicas. Propiedades de la función de Gibbs. Potencial químico para un gas perfecto. Gases reales: fugacidad. Sistema abierto y cambios de composición. Potencial química general. Problemas.

Contenido



- **CAMBIOS DE ESTADO Y EQUILIBRIO FÍSICO:** diagrama de gases para una sustancia pura. Ejemplos. Estabilidad de gases y transiciones de fase. Ecuaciones de Clausius y Clausius-Clapeyron. Transiciones y transiciones de primer orden, de segundo orden. La superficie líquida. Mezclas. Cantidades molares parciales. Determinación de las cantidades molares parciales. Ecuación de Gibbs-Duhem. Termodinámica de mezclado. Potencial químico de líquidos. Soluciones ideales; ley de Raoult. Soluciones idealmente diluidas; ley de Henry. Mezclas de líquidos volátiles. Soluciones reales. Actividad y coeficientes de actividad. Convenciones para el solvente y el soluto. Regla de las fases de Gibbs. Análisis de diagramas de fases de dos y tres componentes. Problemas.

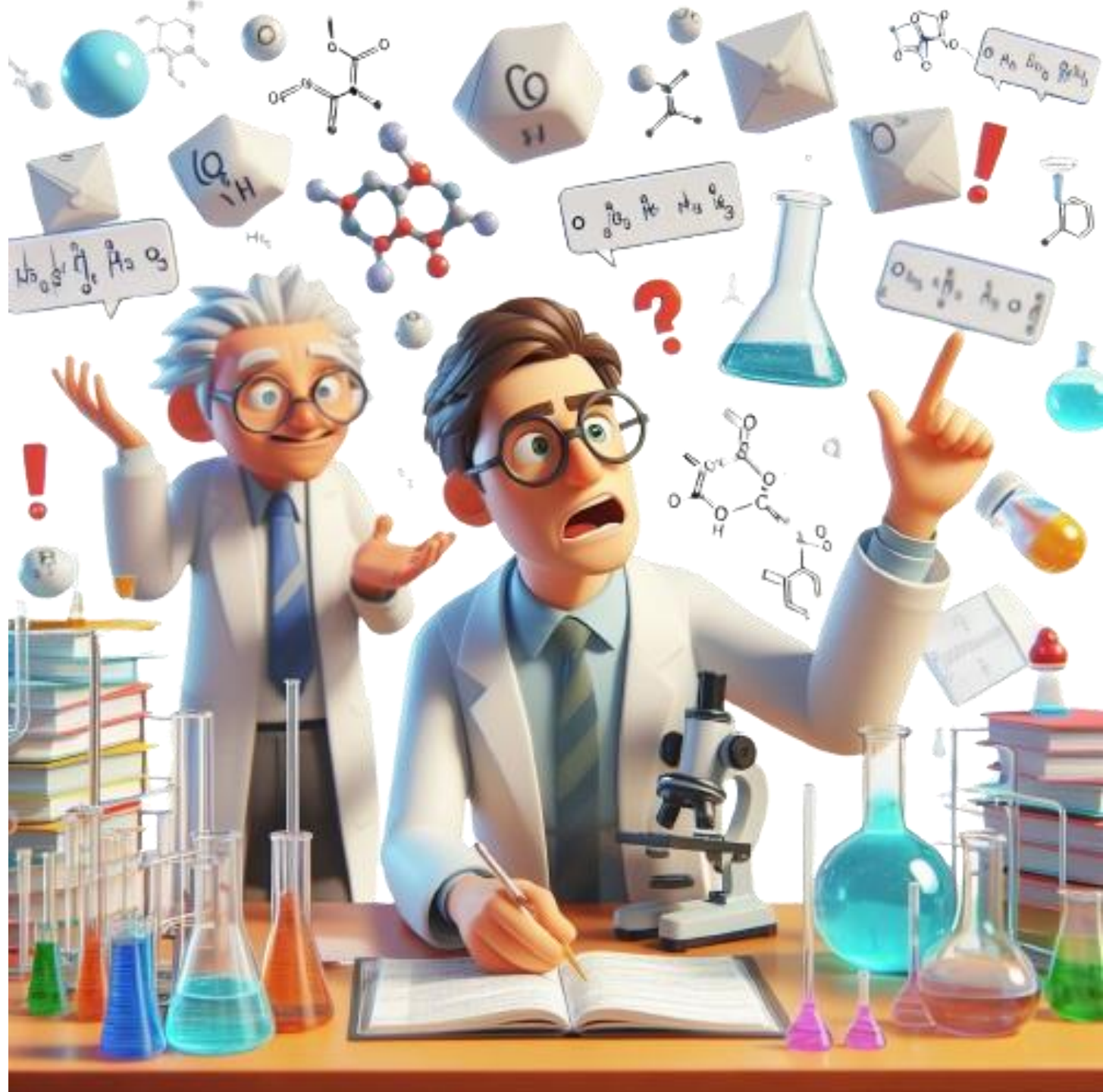
Contenido



- **EQUILIBRIO QUÍMICO:** reacciones químicas espontáneas. Grado o extensión de reacción. Función de reacción de Gibbs y Afinidad. Composición de una mezcla reaccionantes en el equilibrio. Respuesta del equilibrio a las modificaciones en las condiciones. Principio de Le Chatelier. Funciones de Giauque. Aplicaciones a ejemplos de equilibrios químicos y equilibrio iónico.

Evaluación

- Parcial 1 (semana 5)
- Parcial 2 (Semana 8)
- Parcial 3 (Semana 11)
- Poster para X (Semana 10)





Comencemos

¿Qué es la Fisicoquímica?

La Fisicoquímica es el **estudio de los principios físicos** subyacentes que **gobiernan las propiedades** y **el comportamiento de sistemas químicos**.

Un Sistema químico se estudia desde un punto de vista **microscópico** y desde un punto de vista **macroscópico**

Microscópico: se basa en el concepto de moléculas.

Macroscópico: se estudia las propiedades a gran escala de la materia sin hacer uso del concepto de molécula.



¿Qué es la Fisicoquímica?

La Fisicoquímica se divide en 4 áreas, las cuales son:

1. **Termodinámica:** es la **ciencia macroscópica** que estudia las interrelaciones de las diversas propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios de las propiedades de equilibrio en procesos.
2. **Química Cuántica:** que es la que estudia el comportamiento de los **electrones** y **núcleos atómicos**, la estructura atómica, enlaces moleculares y los procesos espectroscópicos.



¿Qué es la Fisicoquímica?

La Fisicoquímica se divide en 4 áreas, las cuales son:

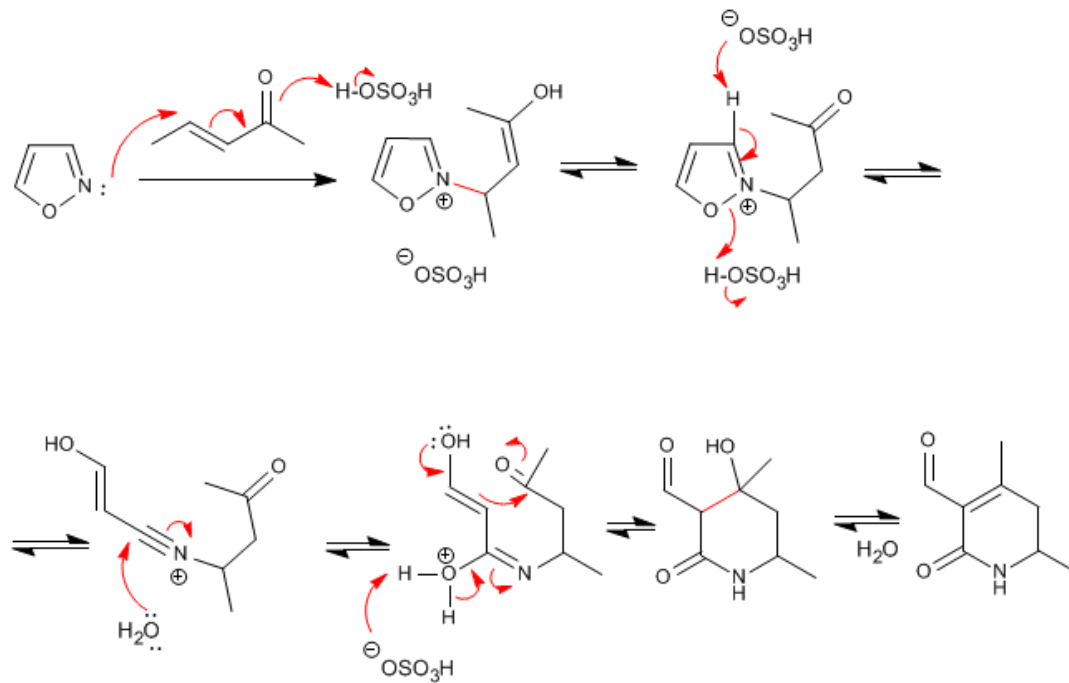
3. **Mecánica estadística:** que se encarga de estudiar la **interrelación** de los fenómenos **macroscópicos y microscópicos** a nivel molecular. Permitiendo saber por qué se cumplen las leyes de la termodinámicas.
4. **La Cinética:** es **el estudio de la velocidad de cambios** en los procesos como reacciones químicas, difusión y flujo de carga en una celda electroquímica.



¿Qué es la Fisicoquímica?

Los principios de la fisicoquímica proporcionan un marco de referencia para todas las ramas de la química incluso para los ingenieros químicos.

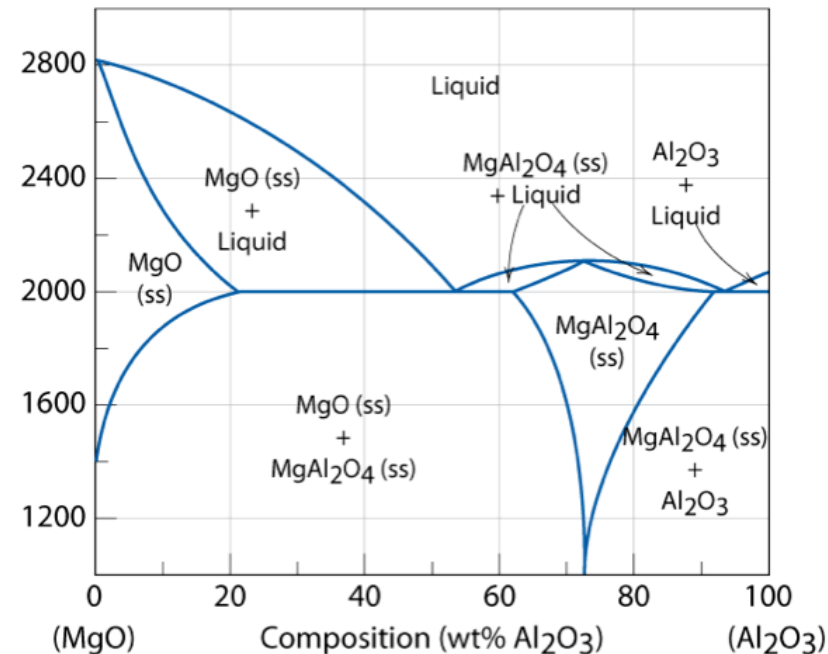
Para el químico orgánico: los mecanismos de reacción propuestos siguen modelos cinéticos.



¿Qué es la Fisicoquímica?

Los principios de la fisicoquímica proporcionan un marco de referencia para todas las ramas de la química incluso para los ingenieros químicos.

Para los químicos inorgánicos: el estudio de los enlaces es a partir de la química cuántica y la espectroscopia.



¿Qué es la Fisicoquímica?

Los principios de la fisicoquímica proporcionan un marco de referencia para todas las ramas de la química incluso para los ingenieros químicos.

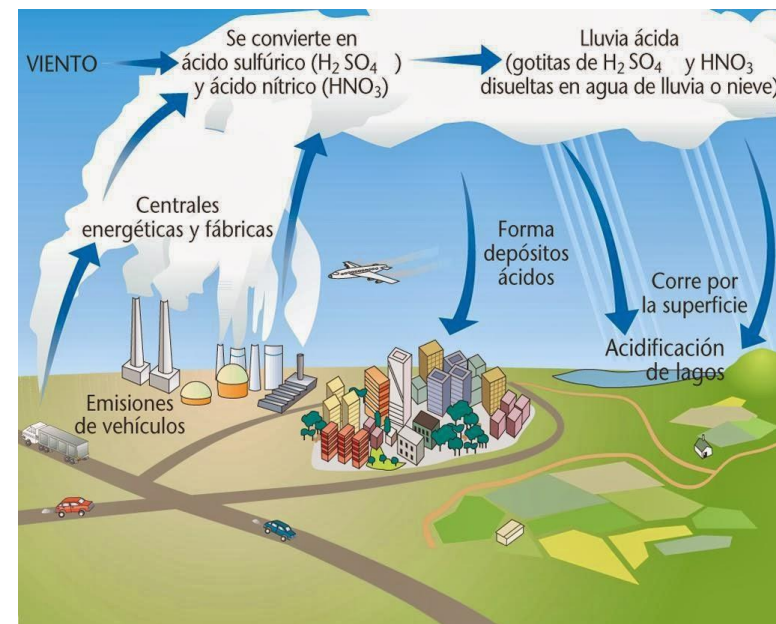
Para los ingenieros químicos: predicen la composición en equilibrio de mezclas en reacciones, con la cinética para calcular la rapidez de formación y los principios de equilibrio para diseñar procedimientos de separación.



¿Qué es la Fisicoquímica?

Los principios de la fisicoquímica proporcionan un marco de referencia para todas las ramas de la química incluso para los ingenieros químicos.

Para los químicos ambientales: con la termodinámica establecen las composiciones en equilibrio en lagos, con la cinética estudian la contaminación de la atmosfera.





LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

De los tres estados de agregación (estados de la materia) sólo el **estado gaseoso** permite una **descripción** cuantitativa relativamente **sencilla**.

Por el momento limitaremos estas descripciones a las relaciones entre las propiedades tales como la masa, presión, volumen y temperatura.

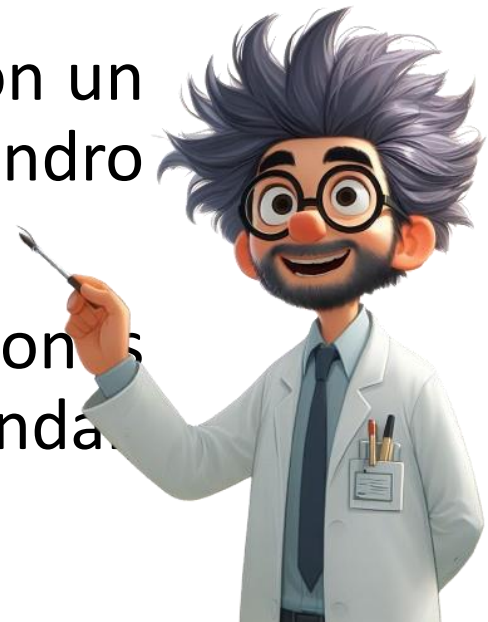
Masa: es una **medida cuantitativa** de la **cantidad de materia de un objeto** (la cual no debemos confundir con el peso) y adicionalmente es un propiedad intrínseca de la materia.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

El Volumen: es una **propiedad del sistema** y es una medida de la **cantidad de espacio** que ocupa un objeto en tres dimensiones. Se puede aplicar a objetos sólidos, líquidos y gaseosos.

- 1. Sólidos:** el volumen se puede calcular mediante fórmulas geométricas específicas para ese objeto o usar métodos como la inmersión en agua.
- 2. Líquidos:** El volumen de un líquido se mide comúnmente con un instrumento de medición de volumen, como un cilindro graduado.
- 3. Gases:** El volumen de un gas se puede medir en condiciones específicas de temperatura y presión. En condiciones estándar, un mol de gas ocupa un volumen definido.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La Presión: Se define como una magnitud de fuerza perpendicular por unidad de área ejercida por el sistema sobre los alrededores:

$$P = F/A$$

Donde F es la magnitud de la fuerza perpendicular ejercida sobre la pared de frontera de un área A .

La **Presión** es un **escalar** y no un vector.



Nota: en un sistema en equilibrio mecánico, la presión a través del sistema es uniforme e igual a la presión de los alrededores.



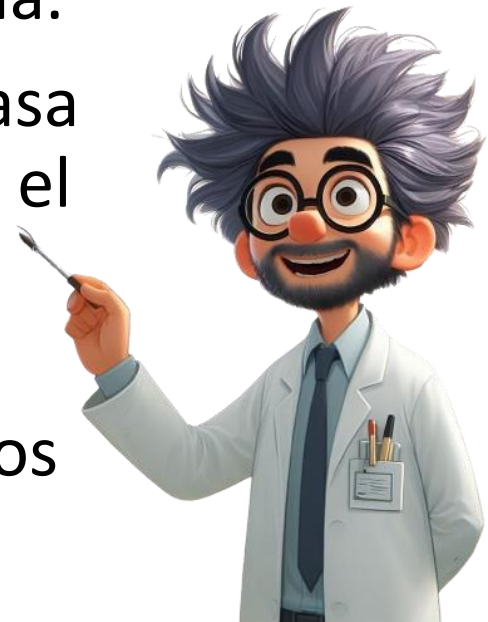
LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La Densidad: es una **propiedad física** que describe la **cantidad de masa contenida en una unidad de volumen** de una sustancia.

$$\rho = m/V$$

ρ es la densidad, m es la masa, V es el volumen.

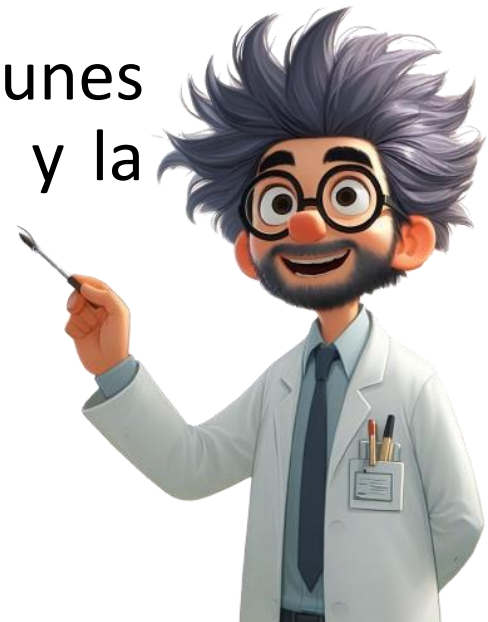
- **Mayor Densidad:** Una sustancia más densa tiene más masa en un volumen dado. Por ejemplo, el plomo es más denso que el agua.
- **Menor Densidad:** Una sustancia menos densa tiene menos masa en un volumen dado. Por ejemplo, el aire es menos denso que el agua.
- **Cambios de Densidad:** La densidad puede variar con la temperatura y la presión. En general, los sólidos son más densos que los líquidos, y los líquidos son más densos que los gases.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La Temperatura: es una medida cuantitativa de la **intensidad del calor en un cuerpo o sustancia**. Representa la energía cinética promedio de las partículas que componen ese cuerpo o sustancia. En otras palabras, la temperatura indica qué tan caliente o frío está un objeto o medio.

La temperatura **se mide en varias escalas**, siendo las más comunes la Celsius ($^{\circ}\text{C}$) y la Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) en el sistema convencional, y la Kelvin (**K**) en el sistema internacional (SI)



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Por definición: Dos sistemas en **equilibrio térmico** entre sí tienen la **misma temperatura**; dos sistemas que **no están en equilibrio térmico** tienen **temperaturas diferentes**.

La formulación más común de la Ley Cero de la Termodinámica establece que si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercer sistema, entonces están en equilibrio térmico entre sí. Este principio puede expresarse de manera más formal de la siguiente manera:

Si dos sistemas están cada uno en equilibrio térmico con un tercer sistema, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Este principio es crucial porque establece una base para la medición de la temperatura y permite la construcción de escalas de temperatura consistentes.

La ley Cero también justifica la existencia de termómetros y establece la posibilidad de asignar escalas de temperatura. Por ejemplo, si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico, y el sistema A también está en equilibrio térmico con un termómetro, entonces el sistema B también estará en equilibrio térmico con el termómetro. Esto permite la construcción de escalas de temperatura que son consistentes y comparables.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

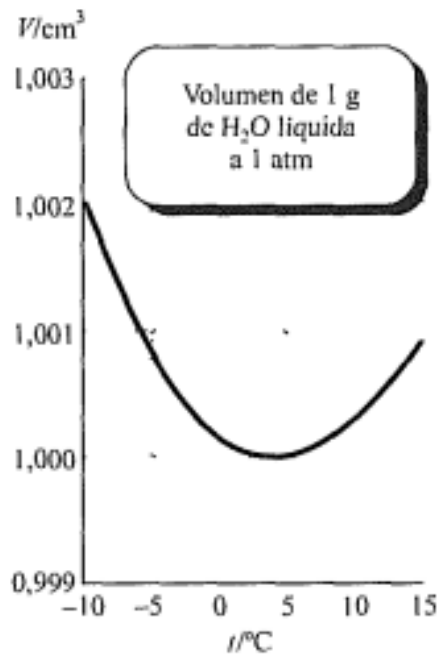


FIGURA 1.5
Variación de volumen de 1 g de agua a 1 atm frente a la temperatura. Por debajo de 0 °C, el agua está subenfriada (Sec 7.4).

Para establecer una escala de temperatura se debe elegir un sistema de referencia r , el cual se llamará termómetro. En aras de la sencillez se elige un **r homogéneo** con una **composición fija** y **una presión fija** y además se requiere que **la sustancia** del termómetro **se expanda al calentarse**.

Esta condición asegura que a una presión dada el volumen del termómetro r definirá el estado del sistema r de forma única.

“Dos estados de r con volúmenes diferentes a presión constante no están en equilibrio térmico y corresponden a temperaturas diferentes”

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

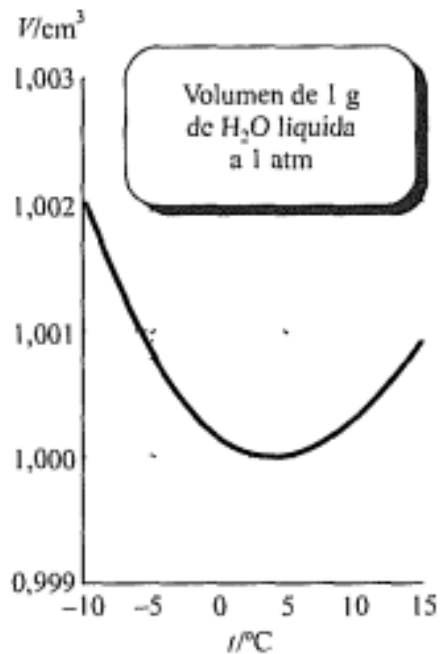


FIGURA 1.5
Variación de volumen de 1 g de agua a 1 atm frente a la temperatura. Por debajo de 0 °C, el agua está subenfriada (Sec 7.4).

“Dos estados de r con volúmenes diferentes a presión constante no están en equilibrio térmico y corresponden a temperaturas diferentes”

$$T = aV_r + b$$

V_r es el Volumen de una cantidad fija de la sustancia escogida a 1 atm de presión; a y b son constantes.

$$T = aV_r + b = a(V_{bulbo} + Ah) + b$$

Donde A es el área de una sección transversal del termómetro y h la altura a la que sube la sustancia escogida.

$$T = aAh + (aV_{bulbo} + b) = ch + d$$

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

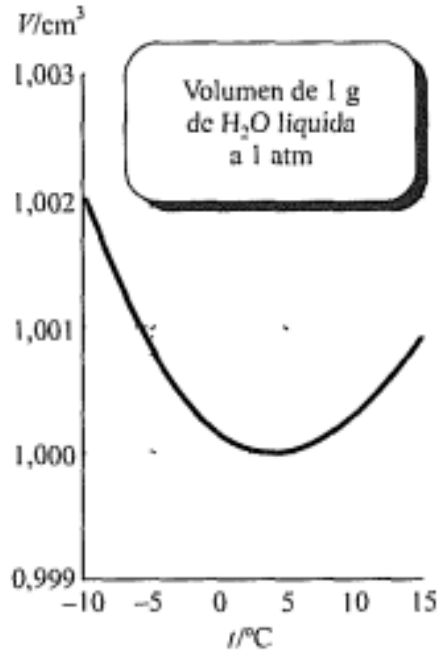


FIGURA 1.5
Variación de volumen de 1 g de agua a 1 atm frente a la temperatura. Por debajo de 0 °C, el agua está subenfriada (Sec 7.4).

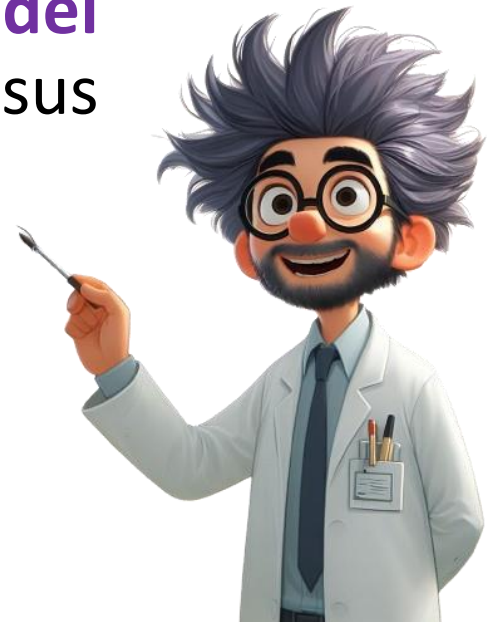
La **temperatura** es una **propiedad abstracta** que no se mide directamente. En su lugar, **medimos alguna propiedad alternativa** (como lo puede ser el volumen, la resistencia eléctrica o la radiación emitida) cuyo valores depende de la temperatura y utilizando la definición de escala de temperatura y el calibrado de la propiedad medida a esa escala) deducimos un valor de la temperatura a partir de la propiedad medida.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Propiedad Extensiva: es aquella cuyo **valor es igual a la suma de los valores de las partes del Sistema**. (dependen de la cantidad de sustancia presente en el sistema).

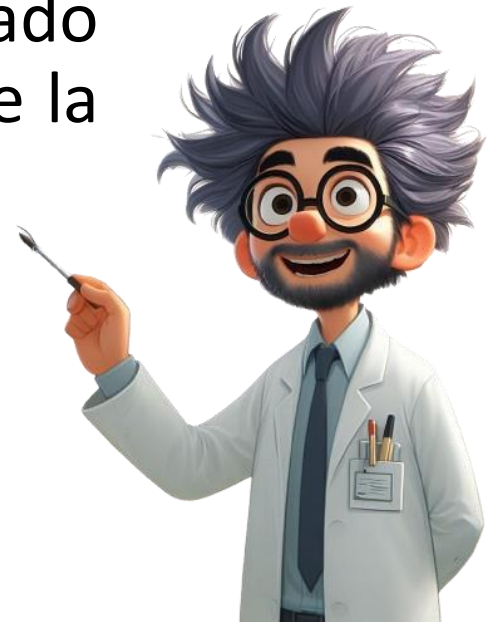
Propiedad Intensiva: es aquella que cuyo valor **no depende del tamaño del sistema**, siempre y cuando el sistema mantenga sus dimensiones macroscópicas.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Funciones de Estado: es una propiedad termodinámica que depende únicamente del estado actual del sistema y no de cómo el sistema alcanzó ese estado.

Estas **funciones son cruciales** en el estudio de **sistemas termodinámicos**, ya que su valor está completamente determinado por las condiciones actuales del sistema, independientemente de la trayectoria seguida para llegar a ese estado.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Gases Ideales

En 1662 el científico Robert Boyle investigó la relación entre la presión y el volumen de los gases y observó que, para una cantidad fija de gas mantenida a una temperatura fija, P y V son inversamente proporcionales:

$$PV = k$$

Donde k es una constante.

Una investigación cuidadosa muestra que la **ley de Boyle** se cumple sólo aproximadamente en gases reales, con desviaciones de la ley que se acercan a cero en el límite de presión cero.

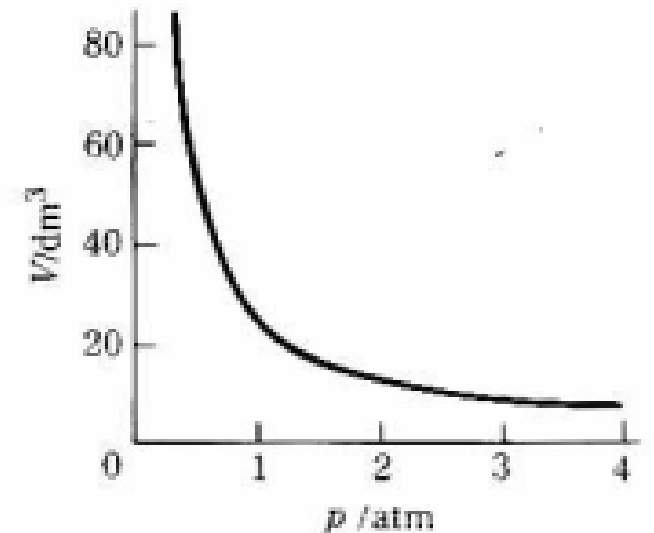


Fig. 2.1 Volumen en función de la presión, ley de Boyle ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$PV = k$$

Posteriores experimentos de Charles demostraron que la constante k es una función de la temperatura.

Gay-Lussac hizo medidas del volumen de una masa fija de gas bajo presión constante y encontró que el volumen era una función lineal

$$V = a + bT$$

Donde a y b son constantes.

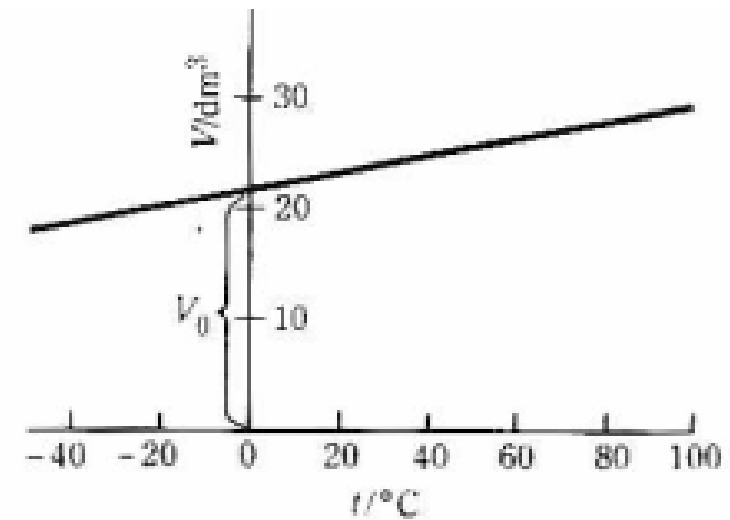


Fig. 2.2 Volumen en función de la temperatura, ley de Charles ($p = 1 \text{ atm}$).

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$V = a + bT$$

Esta ecuación la podemos reescribir de la forma:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T$$

En este caso recordemos que P y m son constantes

La Ley de Charles se cumple con mayor exactitud en el límite de presión cero, sin embargo, incluso en este límite, los gases aún muestran pequeñas desviaciones de la ecuación.

No obstante, en el **límite de presión cero**, todos **los gases manifiestan el mismo comportamiento** de T a P constante



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$V = a + bT$$

Esta ecuación la podemos reescribir de la forma:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T$$

En este caso recordemos que P y m son constantes

La Ley de Charles se cumple con mayor exactitud en el límite de presión cero, sin embargo, incluso en este límite, los gases aún muestran pequeñas desviaciones de la ecuación.

No obstante, en el **límite de presión cero**, todos **los gases manifiestan el mismo comportamiento** de T a P constante



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$V = V_o + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T$$

Los experimentos de Charles demostraron que, para una masa fija de gas bajo una presión constante, el aumento relativo de volumen por cada aumento de un grado de temperatura era el mismo para todos los gases con los que él experimentó.

$$\alpha_o = \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Coefficiente de expansión térmica.

$$V = V_o(1 + \alpha_o T) = V_o \alpha_o \left(\frac{1}{\alpha_o} + T \right)$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$V = V_o(1 + \alpha_o T) = V_o \alpha_o \left(\frac{1}{\alpha_o} + T \right)$$

- Expresa el volumen del gas en función del volumen a cero grados y de una constante que es la misma para todos los gases.

Haciendo una transformación de coordenadas que debería ser útil; es decir, define una nueva temperatura T en términos de la temperatura original mediante la ecuación:

$$T = \frac{1}{\alpha_o} + t$$

Escala de temperatura (escala de temperatura de gas o escala de temperatura de gases ideales)



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

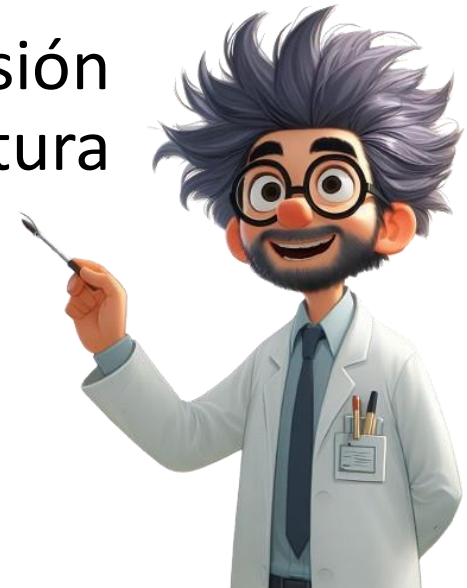
$$V = V_o(1 + \alpha_o T) = V_o \alpha_o \left(\frac{1}{\alpha_o} + t \right)$$

$$T = \frac{1}{\alpha_o} + t$$

Combinando estas dos ecuaciones se obtiene:

$$V = \alpha_o V_o T$$

Dicha ecuación establece que el volumen de un gas bajo presión constante es directamente proporcional a la temperatura termodinámica.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Hasta ahora hemos obtenido dos relaciones entre las cuatro variables:

$$PV = k \quad \text{Ley de Boyle (T y m const.)}$$

$$V = \alpha_0 V_0 T \quad \text{Ley de Charles (T y P const.)}$$

Combinando ambas ecuaciones se obtiene:

$$V = \frac{C_0 \alpha_0 T}{P}$$

La restricción de masa fija se puede quitar sabiendo que si la temperatura y la presión se mantienen constantes y **se duplica la masa del gas, el volumen será el doble**. Lo que significa que C_0 es proporcional a la masa del gas.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$V = \frac{C_0 \alpha_0 T}{P}$$

Entonces $C_0 = Bw$ donde B es una constante y w es la masa

$$V = \frac{B \alpha_0 w T}{P}$$

El valor de la constante B es diferente para cada gas. Para evitar esto y que la ecuación anterior sea realmente útil se expresa B en términos de una masa característica para cada gas.

$$M = \left(\frac{1}{\alpha_0 B} \right) \left(\frac{P_0 V_0}{T_0} \right)$$

Condiciones estándar. Como las condiciones normales se escogen de acuerdo a nuestra conveniencia la relación R tendrá un valor numérico fijo para cualquier elección particular

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$M = \left(\frac{1}{\alpha_0 B} \right) \left(\frac{P_0 V_0}{T_0} \right)$$

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

De esta forma:

$$M = \frac{R}{B\alpha_0} \text{ o bien } B = \frac{R}{M\alpha_0} \quad \leftarrow$$

$$\rightarrow V = \frac{B\alpha_0 w T}{P} \rightarrow V = \left(\frac{w}{M} \right) \frac{RT}{P} \rightarrow PV = nRT$$

Ley de gas ideal

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ahora que significa la masa Característica M . La ley de Avogadro dice que a volúmenes iguales de gases diferentes contienen el mismo número de moléculas en las mismas condiciones de temperatura y presión.

Si escogemos P_0, V_0, T_0 de forma que $N_A = 6,022 \times 10^{23}$

$$\longrightarrow M = N_A m$$

Como el valor de R está directamente vinculado a la definición de masa molar, encontraremos que esta constante aparece en las ecuaciones que describen las propiedades molares de sólidos y líquidos, además de gases

Nota: actualmente se toma el valor de $V_0 = 22,4181 \text{ L/mol}$ y esta basado en el mol de carbono-12.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Sabiendo esto, calcular el valor de R para las condiciones estándar de presión, volumen y temperatura. De esta forma obtenemos los valores ya conocidos para esta constante (Constante de los gases)

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{(1,01325 \times 10^5 \text{ Pa})(22,41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol})}{273,15 \text{ K}}$$
$$= 8,31441 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$
$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La ley de gas ideal $PV = nRT$ es una relación de las cuatro variables que describen el estado de cualquier gas (*ecuación de estado*).

$$PV = nRT$$

Propiedades intensivas, propiedades extensivas.

Tanto n y V son proporcionales a la masa del sistema por lo que

$$\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$
$$n = \frac{w}{M} \quad \leftarrow \quad \rightarrow \quad V = \frac{wRT}{MP}$$

De esta forma se tiene que:

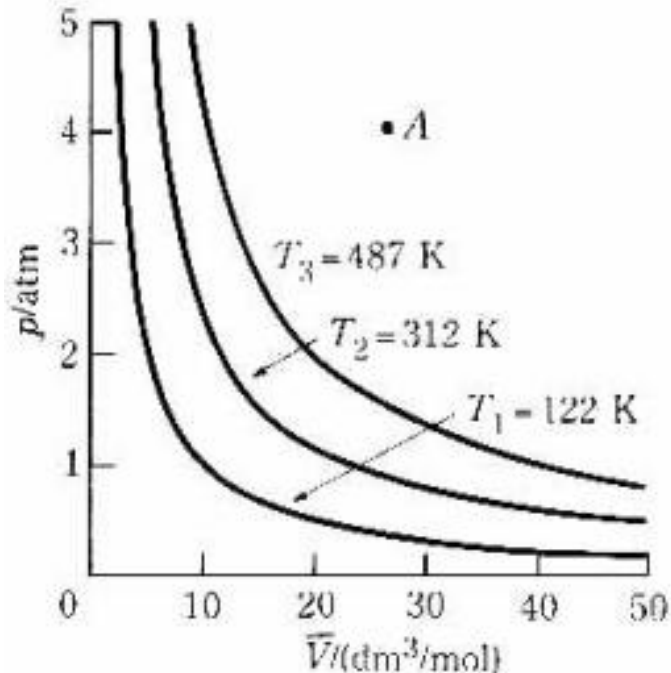
$$P\bar{V} = RT$$

De esta forma queda en una relación de tres variables intensivas.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$P\bar{V} = RT$$

Si se asignan valores arbitrarios a cualquiera de las tres variables, se puede calcular el valor de la tercera variable a partir de la ley de gas ideal. Por lo que cualquier **conjunto de dos variables** es un conjunto de **variables independientes**, la **variable restante** es una **variable dependiente**.



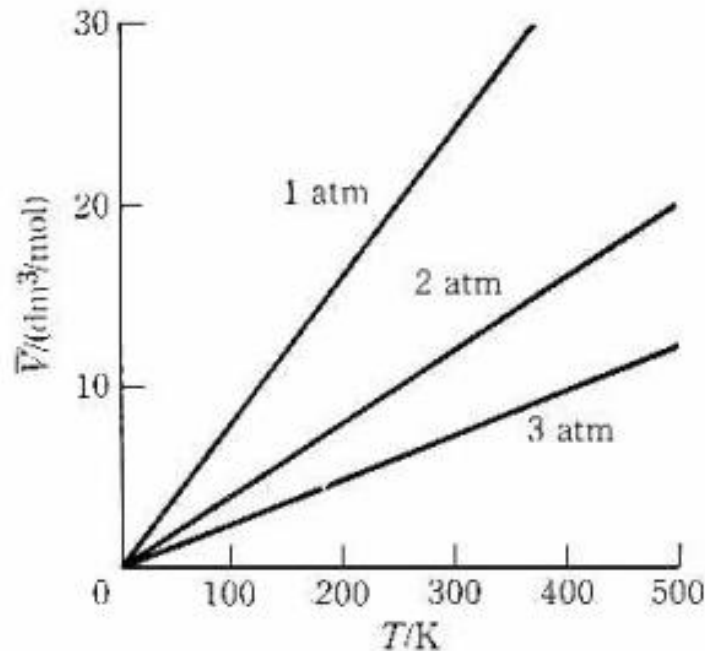
$$P = \frac{RT}{\bar{V}}$$

Isotermas de gas ideal (T es constante para cada valor de la curva)

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$P\bar{V} = RT$$

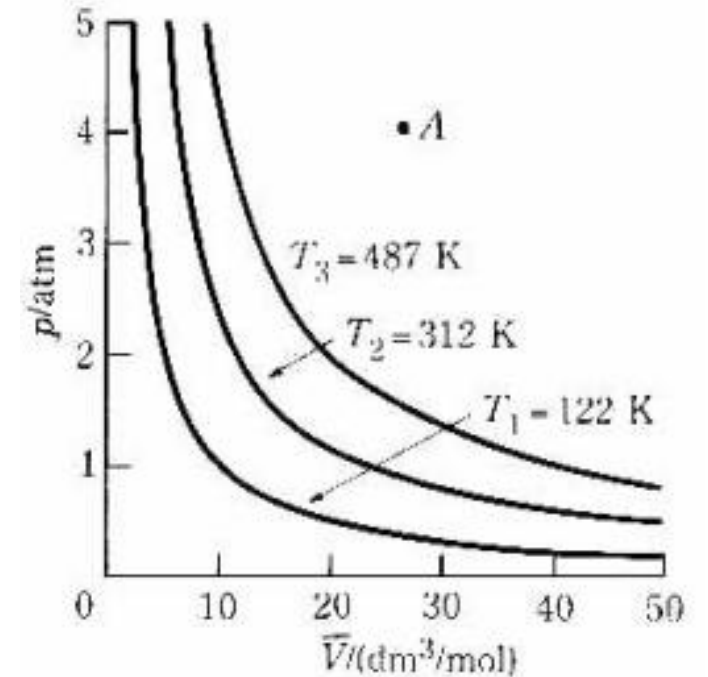
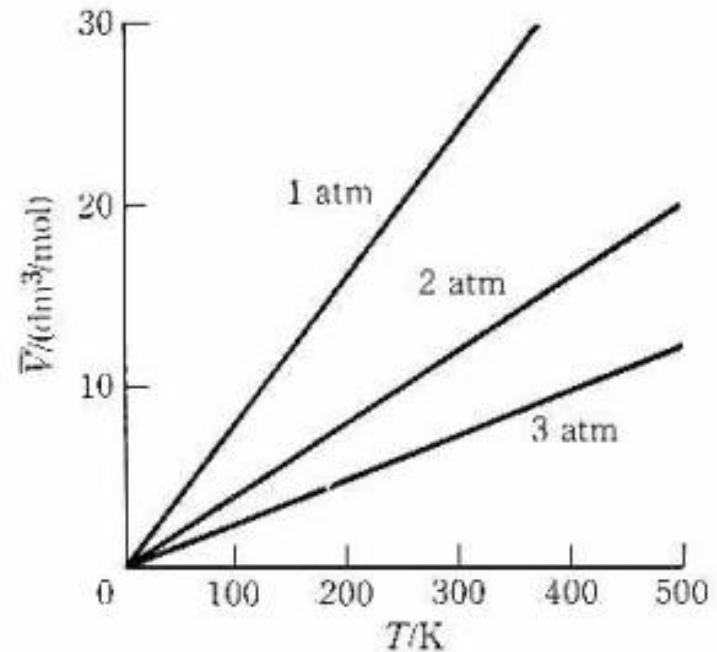
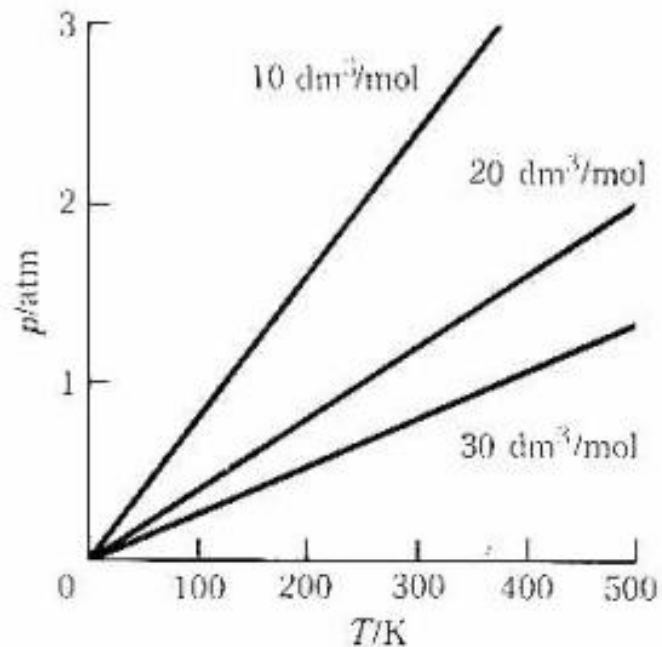
Si se asignan valores arbitrarios a cualquiera de las tres variables, se puede calcular el valor de la tercera variable a partir de la ley de gas ideal. Por lo que cualquier **conjunto de dos variables** es un conjunto de **variables independientes**, la **variable restante** es una **variable dependiente**.



$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$

Isóbaras de gas ideal (P es constante para cada valor de la curva)

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA



Estos comportamientos no corresponden al comportamiento observado de los gases reales a temperaturas bajas y presiones altas (a medida que se enfría un gas real bajo presión constante, V disminuye pero el gas se licua a una temperatura definida).

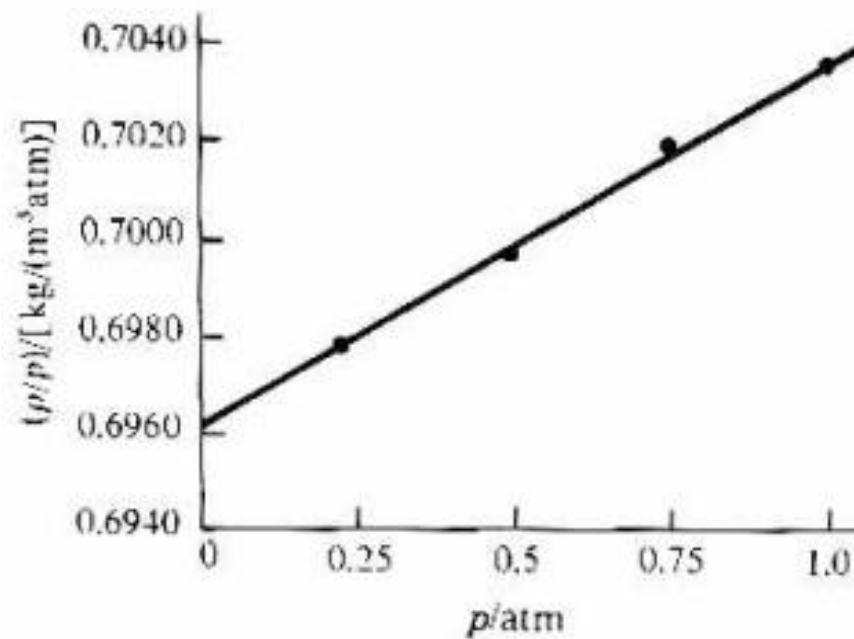
LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La ley de gas ideal es útil en la determinación de las masas molares de sustancias volátiles. Para este fin, un matraz de volumen conocido se llena con el gas a presión y temperatura conocidas.

$$M = \left(\frac{w}{V}\right) \frac{RT}{P} = \left(\frac{\rho}{P}\right) RT$$

$$M = \left(\frac{\rho}{P}\right)_0 RT$$

Representación de $\frac{\rho}{P}$ vs P para el amoníaco a 25 °C



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

El estado o condición de una mezcla de varios gases depende no sólo de la presión o temperatura, sino también de la composición de la mezcla. Es más adecuado expresar la composición de una mezcla en función un conjunto de variables intensivas.

Las concentraciones volumétricas se obtienen dividiendo la cantidad de cada sustancia entre el volumen de la mezcla

$$\tilde{c}_i = \frac{n_i}{V} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

Las razones mol se obtiene:

$$r_i = \frac{n_i}{n_1}$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La molalidad del componente i es el número de moles de i por unidad de masa (kg) de disolvente. Ya que la masa del disolvente es $n_1 M_1$, el número de moles de soluto por kg de disolvente es m_i

$$m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1} = \frac{r_i}{M_1}$$

Las molalidades son completamente independientes de la temperatura y presión, son preferibles a las concentraciones molares para la descripción fisicoquímica de mezclas de cualquier naturaleza.

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$$n_T = n_1 + n_2 + n_3 \dots$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots = 1$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de Dalton

Los experimentos demuestran que para una mezcla de gases, la forma correcta de la ley de gas ideal es:

$$PV = n_t RT$$

La ecuación anterior y el conocimiento de todas las fracciones mol menos una constituyen una descripción completa del estado de equilibrio del sistema.

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

$$P_3 = \frac{n_3 RT}{V}$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de Dalton

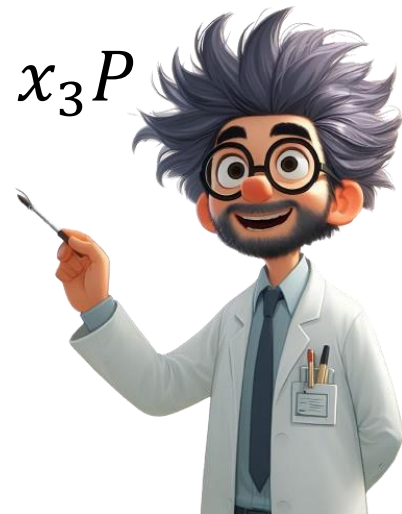
En una mezcla de gases, la presión total ejercida por la mezcla es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas individual en la mezcla.

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

$$P_1 + P_2 + P_3 = \frac{(n_1 + n_2 + n_3)RT}{V} = \frac{n_t RT}{V}$$

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = x_1$$

$$P_1 = x_1 P \quad P_2 = x_2 P \quad P_3 = x_3 P$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de Dalton

- La Ley de Dalton asume que los gases son ideales, lo que significa que no hay interacciones entre las partículas de gas y que las partículas tienen volúmenes despreciables en comparación con el volumen total de la mezcla.
- La presión parcial de cada gas en una mezcla es directamente proporcional a la fracción molar de ese gas en la mezcla. La fracción molar se calcula dividiendo el número de moles de un gas por el número total de moles en la mezcla.
- La ley es aplicable a cualquier mezcla gaseosa, independientemente de la naturaleza de los gases presentes.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Presión Parcial

La **presión parcial** es una **medida de la presión ejercida por un gas** específico **en una mezcla de gases**. Se define como la presión que ese gas individual ejercería si ocupara solo el volumen y temperatura del sistema, manteniendo la misma cantidad total de moles.

$$P_i = x_i P_t$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ecuaciones de Estado

Los experimentos suelen mostrar que un estado termodinámico de un sistema homogéneo con una composición fija queda especificado cuando se conocen las variables P y T . Si el estado termodinámico está especificado, esto significa que el V del sistema también lo está.

$$V = f(P, T, n_1, n_2, \dots)$$

Esta relación se conoce como ecuación de estado volumétrica o simplemente ecuación de estado. Si el sistema es heterogéneo, cada fase tendrá su propia ecuación de estado.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ecuaciones de Estado

El volumen de un sistema de una fase y un componente es claramente proporcional al número de moles n de la sustancia a cualquier T y P dadas.

$$V = nk(T, P)$$

Donde k depende de la sustancia considerada.

$$V_m = \frac{V}{n}$$

Es el volumen molar de cualquier sistema puro de una sola fase.

¿Qué podremos decir de las ecuaciones de estado para los gases reales?

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

En la vida real, las moléculas **se atraen mutuamente** al aproximarse y luego **se repelen cuando colisionan**. Por eso en 1873 Van der Waals modificó la ecuación de gas ideal llegando a la famosa **ecuación de Van der Waals**

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Cada gas tiene sus propios a y b. **nb** representa la corrección debida a la repulsión intermolecular. A causa de la repulsión, el volumen disponible para las moléculas del gas es menor que el volumen V del recipiente.

El término $\frac{an^2}{V^2}$ toma en cuenta la atracción molecular. **Estas interacciones** tienden a hacer que la **presión ejercida** por un gas **sea menor** que la predicha por la ecuación de gas ideal

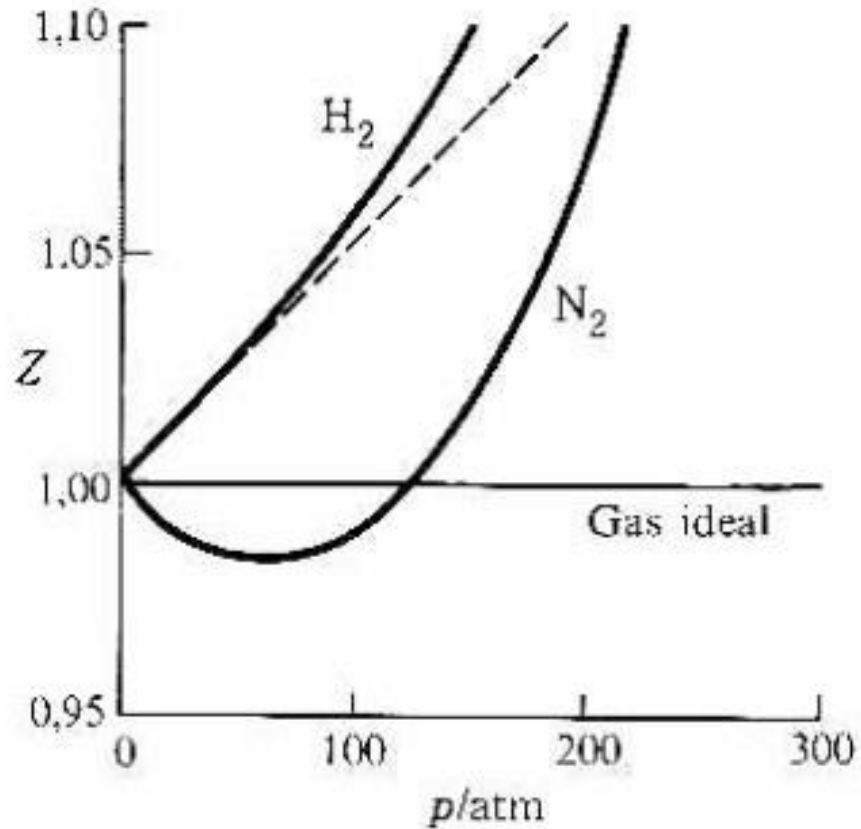
LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Las desviaciones entre el volumen molar observado y el volumen molar ideal $\bar{V}_{id} = RT/\rho$ se representa gráficamente como una función de la presión a temperatura constante. Esta relación se denomina **factor de compresibilidad Z**:

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{id}} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

Para un gas ideal $Z = 1$ y es independiente de la temperatura y de la presión. Para gases reales $Z = Z(T,P)$.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA



$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{id}} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$



Fig. 3.1 Representación de Z versus p para H_2 , N_2 y el gas ideal a 0°C .

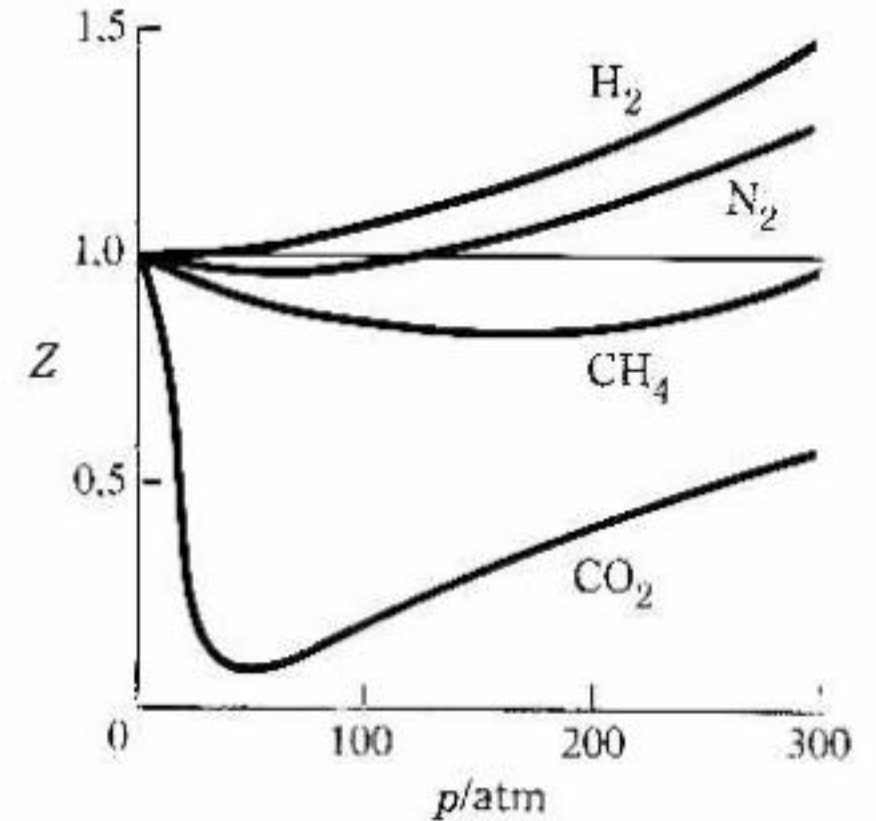


Fig. 3.2 Representación de Z versus p para varios gases a 0°C .

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

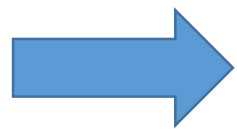
Ahora bien podemos estructurar una nueva ecuación de modo que pronostique un volumen finito positivo para el gas de 0 K, y añadimos una constante positiva b al volumen ideal:

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P}$$

Cuando $T = 0$, esperamos que b sea aproximadamente comparable al volumen molar del líquido o sólido.

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{id}} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P}$$



$$Z = 1 + \frac{bP}{RT}$$

Función lineal
con la presión

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$Z = 1 + \frac{bP}{RT}$$

Podemos concluir que la suposición que las moléculas de un gas tienen tamaño finito es suficiente para explicar valores de Z mayores que la unidad

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P} \qquad P = \frac{RT}{\bar{V} - b}$$


Ahora si tomamos en cuenta las fuerzas atractivas entre las moléculas, la presión es menor que la dada por la **ecuación** en una cantidad proporcional $1/V^2$


$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \longrightarrow \quad \text{Constante positiva}$$

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Solo elementos cercanos a las paredes de un recipiente experimentan fuerzas no equilibradas que tienden a tirar de ellos hacia el centro.

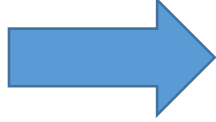

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT$$


$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Para calcular Z para el gas de Van der Waals

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA


$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

$$Z = \frac{\bar{V}}{1 - b/\bar{V}} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

De esta ecuación podemos desarrollar una serie de potencias en $1/\bar{V}$ por división por lo que:

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}} + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^3 + \dots$$

Que expresa Z como una función de la temperatura y del volumen molar. Sería preferible tener a Z como función de la temperatura y de la presión.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Como la ecuación de Van der Waals es cúbica en V , las soluciones son demasiado complicadas para ser particularmente informativas. Una expresión aproximada será suficiente para $Z(T,P)$ que obtenemos a partir de la ecuación anterior, ya que cuando $p \rightarrow 0$, $\left(\frac{1}{V}\right) \rightarrow 0$ y $Z = 1$ entonces:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT} \right) P^2 + \dots$$

La **ecuación** muestra que los términos que producen el comportamiento no ideal se anulan no sólo a medida que la presión se aproxima a cero, sino también cuando la temperatura se aproxima a infinito.

Por lo tanto, los **gases reales** se aproximan a **la idealidad** cuando **P es baja** y **T es alta**

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La pendiente de la curva Z contra P se obtiene derivando:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{2a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT}\right) + \dots$$

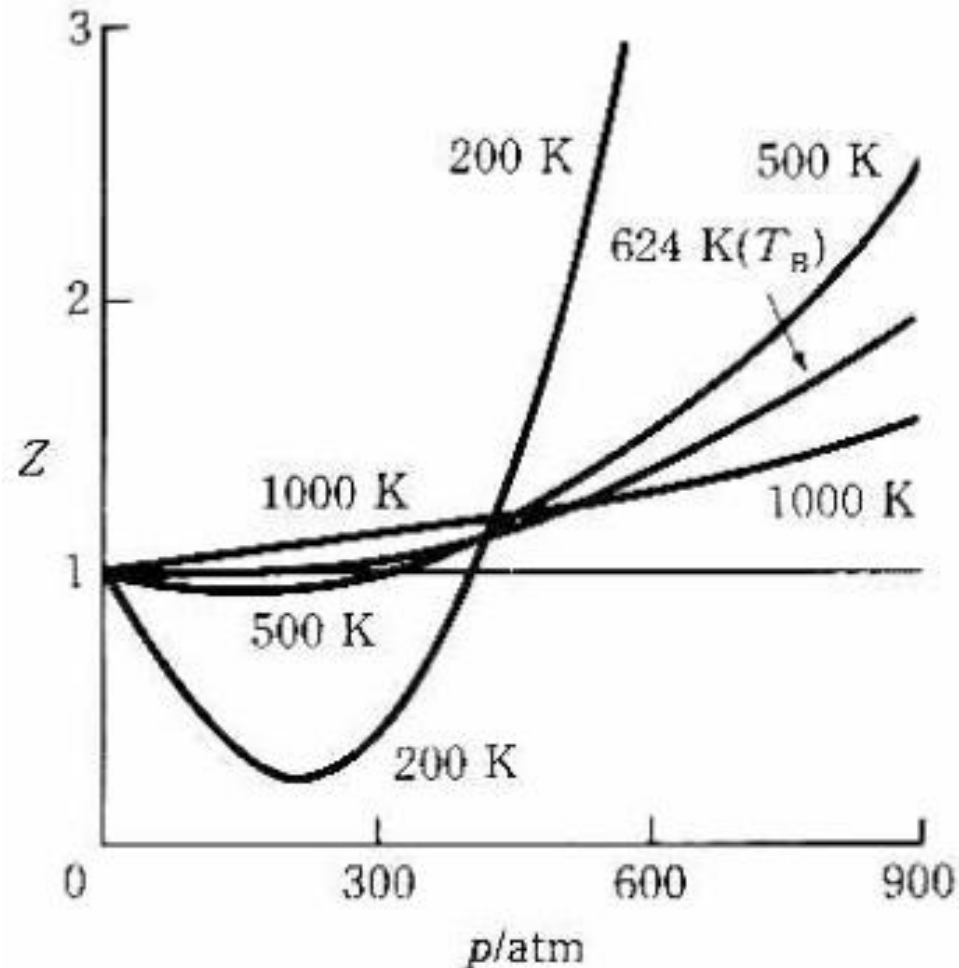
a $P = 0$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

Si $b > a/RT$ la pendiente es positiva: el efecto del tamaño caracteriza el comportamiento del gas.

Si $b < a/RT$ la pendiente es negativa: el efecto de las fuerzas atractivas caracteriza el comportamiento del gas.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA



$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

Representación de Z vs P para el metano a varias Temperaturas.

Nota: Si T es extremadamente alta muestra que la pendiente de Z vs P es cero.

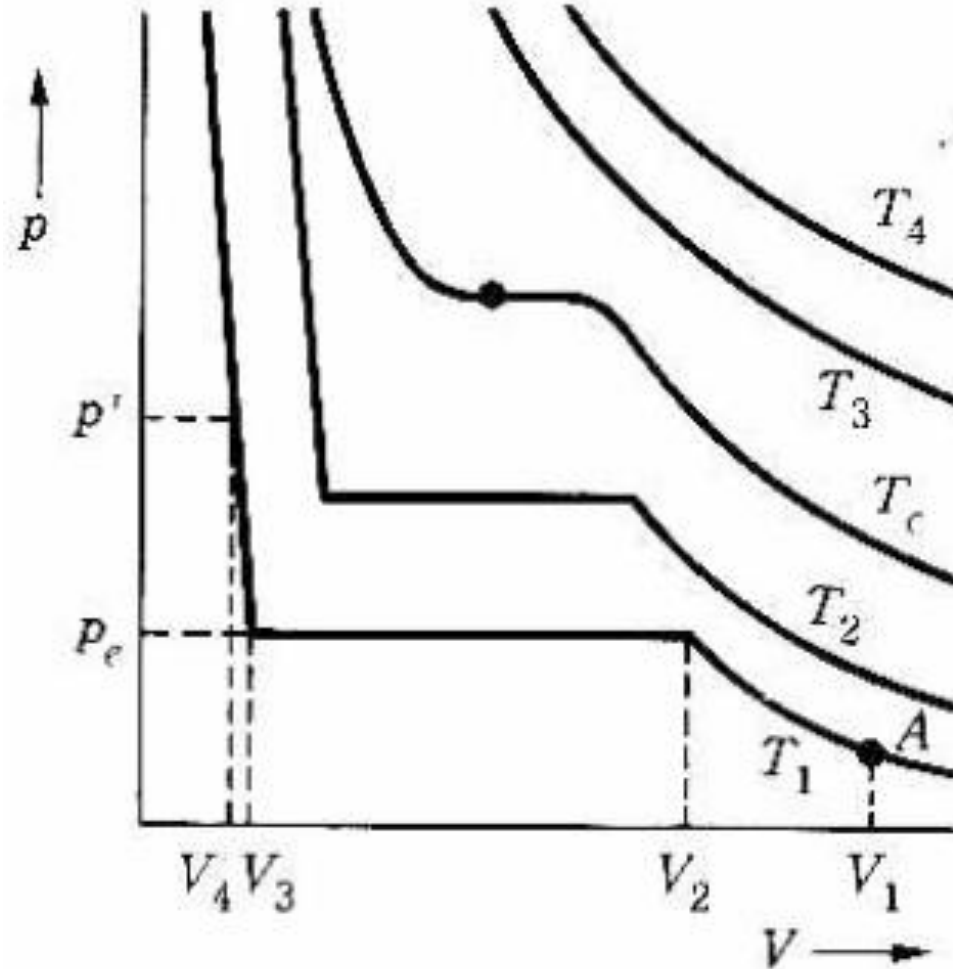
LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

La ecuación de van der Waals representa una mejora importante de la ley del gas porque da razones cualitativas de las desviaciones del comportamiento ideal. Sin embargo, este progreso se ha logrado con sacrificios considerables. La ley del gas no contiene nada que dependa del gas individual; la constante R es universal. La ecuación de van der Waals tiene dos constantes diferentes para cada gas. En este sentido, para cada gas debe aplicarse una ecuación diferente de van der Waals.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

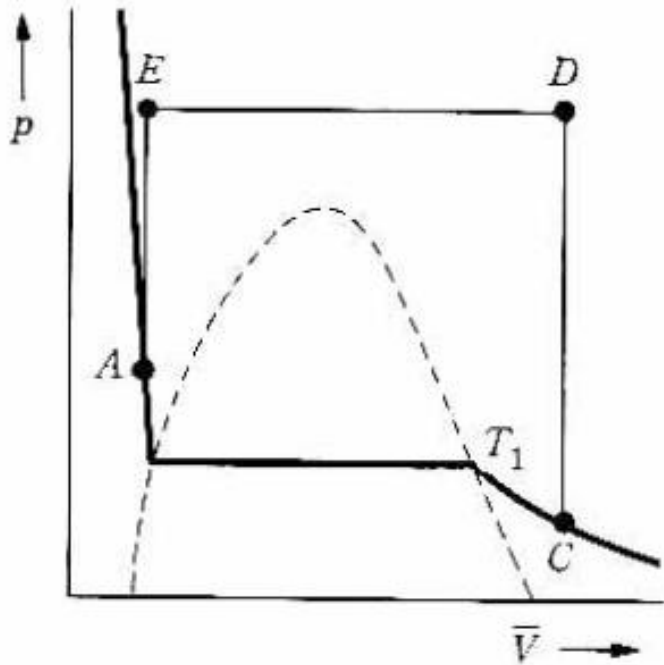
Si las relaciones presión-volumen para un gas real se miden a varias temperaturas, se obtiene un conjunto de isothermas. A altas temperaturas las isothermas se parecen mucho a las de un gas ideal, mientras que a bajas temperaturas las curvas tienen una apariencia bastante distinta.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Continuidad de Estados

El hecho de que no siempre sea posible distinguir entre un líquido y un gas se conoce como el **principio de continuidad de estados**.



La continuidad de los estados se refiere a la idea de que las sustancias **pueden cambiar de un estado de agregación a otro de manera continua, sin** que haya una **ruptura abrupta o salto en sus propiedades físicas**. Los tres estados de agregación principales son sólido, líquido y gas.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Continuidad de Estados

Cambio Gradual: Cuando se cambian las condiciones de temperatura y presión, las sustancias pueden pasar de un estado a otro de manera gradual. Por ejemplo, al calentar un sólido, puede pasar a un líquido y luego a un gas a medida que la temperatura aumenta.

Puntos de Fusión y Ebullición: Los puntos de fusión y ebullición son temperaturas específicas en las cuales una sustancia cambia de estado. Sin embargo, durante estos procesos, la sustancia está en un estado de cambio continuo y no hay una separación abrupta entre el sólido, líquido y gas.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Continuidad de Estados

Diagramas de Fase: Los diagramas de fase representan gráficamente cómo varían los estados de agregación de una sustancia con respecto a la temperatura y la presión. En estos diagramas, las transiciones entre estados ocurren a lo largo de curvas suaves, demostrando la continuidad en el cambio de estados.

Punto Crítico: A altas temperaturas y presiones, algunas sustancias pueden experimentar un punto crítico, donde las distinciones entre los estados de líquido y gas desaparecen. En el punto crítico, no hay una distinción clara entre las propiedades del líquido y el gas.

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Continuidad de Estados

Sublimación y Deposición: Algunas sustancias pueden cambiar directamente del estado sólido al estado gaseoso en un proceso llamado sublimación, o del estado gaseoso al sólido en un proceso llamado deposición. Estos cambios también ocurren de manera continua.

Esto es fundamental para comprender cómo las sustancias responden a diferentes condiciones ambientales y cómo se comportan en términos de estados de agregación.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico


$$(\bar{V}-\bar{V}')(\bar{V}-\bar{V}'')(\bar{V}-\bar{V}''') = 0$$

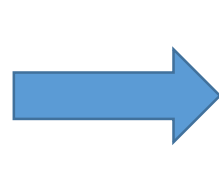
El estado crítico es una condición especial en la cual no hay distinción clara entre las fases gaseosa y líquida de una sustancia.

Entonces:

$$\bar{V}' = \bar{V}'' = \bar{V}''' = 0$$

$$(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$$


$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0$$


$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P_c}\bar{V} - \frac{ab}{P_c} = 0$$

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0$$

$$3\bar{V}_c = \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right); \quad 3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{P_c}; \quad \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

Tarea: Probar un método equivalente para obtener estas relaciones usando el hecho de que el punto de inflexión en la curva P vs V se produce en el punto crítico P_c, T_c, V_c las condiciones para el punto crítico son: (tomar la ecuación de Van der Waals)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

Temperatura Crítica (T_c):

- La temperatura crítica es la **temperatura más alta** a la cual una sustancia **puede existir en estado líquido**. Por encima de esta temperatura crítica, no importa cuánto se incremente la presión, la sustancia no se condensará en forma líquida.
- La temperatura crítica es un **punto crítico en un diagrama de fases** y está asociada con **la transición entre las fases líquida y gaseosa**. Se denota comúnmente como T_c .



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

Volumen Crítico (V_c):

- El volumen crítico es el volumen molar de una sustancia en su estado crítico. Representa el **valor mínimo del volumen específico** que puede alcanzar la sustancia en condiciones críticas.
- Es un punto crítico en un diagrama de fases y se denota como V_c .



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

Presión Crítica (P_c):

- La presión crítica es la **presión más alta** a la cual una sustancia **puede existir en estado líquido** en su punto crítico. Por encima de esta presión, la sustancia no se condensará en líquido, incluso si la temperatura es inferior a la temperatura crítica.
- La presión crítica es un punto crítico en un diagrama de fases y se denota como P_c .



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

$$3\bar{V}_c = \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right); \quad 3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{P_c}; \quad \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

$$\rightarrow \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c}$$

$$P_c = \frac{a}{3\bar{V}_c^2}$$

$$\rightarrow 3\bar{V}_c = \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right)$$

$$\rightarrow \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{\frac{a}{3\bar{V}_c^2}}$$

$$\bar{V}_c = 3b$$

$$\rightarrow 9b = \left(b + \frac{RT_c}{\frac{a}{27b^2}} \right)$$

$$\rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\rightarrow T_c = \frac{8a}{27RB}$$

Si los valores de a y b son conocidos, se pueden emplear para hallar P_c , V_c y T_c

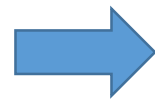


LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

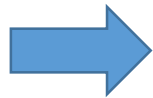
Como es difícil experimentalmente determinar con exactitud el valor de V_c , sería más recomendable si a y b se obtuviesen sólo a partir de P_c y T_c

*Con estas ecuaciones
y el valor de R
podemos calcular a y
 b con solo P_c y T_c*



$$\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$



$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Estado Crítico

El problema que ahora tenemos, está en el hecho de que **la ecuación de van der Waals no es muy precisa cerca del estado crítico**. Este hecho, y el que los valores tabulados de estas constantes casi siempre se calculan (de una manera o de otra) a partir de los datos críticos, significa que *la ecuación de van der Waals, aunque representa un progreso frente a la ley del gas ideal, no puede emplearse para un cálculo preciso de las propiedades de los gases.*



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de estados correspondientes

→ $\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8P_c}$ $b = \frac{RT_c}{8P_c}$ $a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}$

→ $b = \frac{\bar{V}_c}{3}$ $a = 3P_c\bar{V}_c^2$ $R = \frac{8P_c\bar{V}_c}{3T_c}$

¿Será posible encontrar expresar la ecuación de Van der Waals en términos de los valores críticos?



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de estados correspondientes

La respuesta es que si se puede; La Ley de los Estados Correspondientes, también conocida como el Principio de Correspondencia de los Estados, es un concepto en termodinámica que sugiere que **diferentes gases** pueden comportarse de **manera similar bajo condiciones críticas** si se expresan en términos de sus propiedades reducidas.

Las **propiedades reducidas** son una forma de expresar las propiedades de una sustancia o sistema en **términos de cantidades adimensionales**, lo que significa que no tienen unidades.



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de estados correspondientes

$$P = \frac{8P_c \bar{V}_c T}{3T_c \left(\bar{V} - \frac{\bar{V}_c}{3} \right)} - \frac{3P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}^2}$$

Si reordenamos la ecuación nos queda de la siguiente forma:

Variables reducidas

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8 \left(\frac{T}{T_c} \right)}{3 \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \right) - 1} - \frac{3}{\left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \right)^2}$$



LAS PROPIEDADES DE LOS GASES Y SU MEDIDA

Ley de estados correspondientes

Variables reducidas

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8 \left(\frac{T}{T_c} \right)}{3 \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \right) - 1} - \frac{3}{\left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \right)^2}$$

La nueva ecuación resulta ser:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

Ecuaciones con estas características, que expresan una de las variables reducidas en función de las otras dos variables reducidas, son expresiones de la *ley de los estados correspondientes*

