

# Ecuaciones de estado

Las **variables de estado** presión,  $p$ ; volúmen,  $V$ ; temperatura,  $T$  y cantidad de materia,  $m$  masa total o cantidad de moles,  $n$  de una sustancia de masa molar  $M$ , describen el estado de la materia.

Normalmente no es posible cambiar una de ellas sin alterar otra. Se relacionan por una **ecuación de estado**, que para el caso de los **gases ideales** es muy sencilla.

$$pV = nRT \quad pV = \frac{m}{M}RT$$

El gas ideal es un modelo idealizado de gas para el cual la ecuación se cumple a todas las presiones y temperaturas. En la realidad funciona mejor a presiones muy bajas y altas temperaturas, cuando las moléculas están muy separadas y en rápido movimiento. La constante de los gases ideales,  $R$ , es la misma para todos los gases  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Cuando hablemos de condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) nos referiremos a  $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$  y  $p = 1\text{atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ .

# Gráficas p-V-T

Para una cantidad de gas dada, podemos graficar la relación entre p-V-T como una superficie en el espacio 3D. Pero suelen ser más útiles las gráficas bidimensionales.

**18.6** Isotermas (curvas de temperatura constante) para una cantidad constante de un gas ideal.

Cada curva representa la presión como una función del volumen para un gas ideal a una temperatura única.

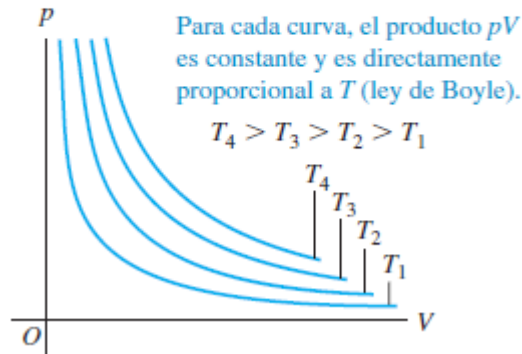
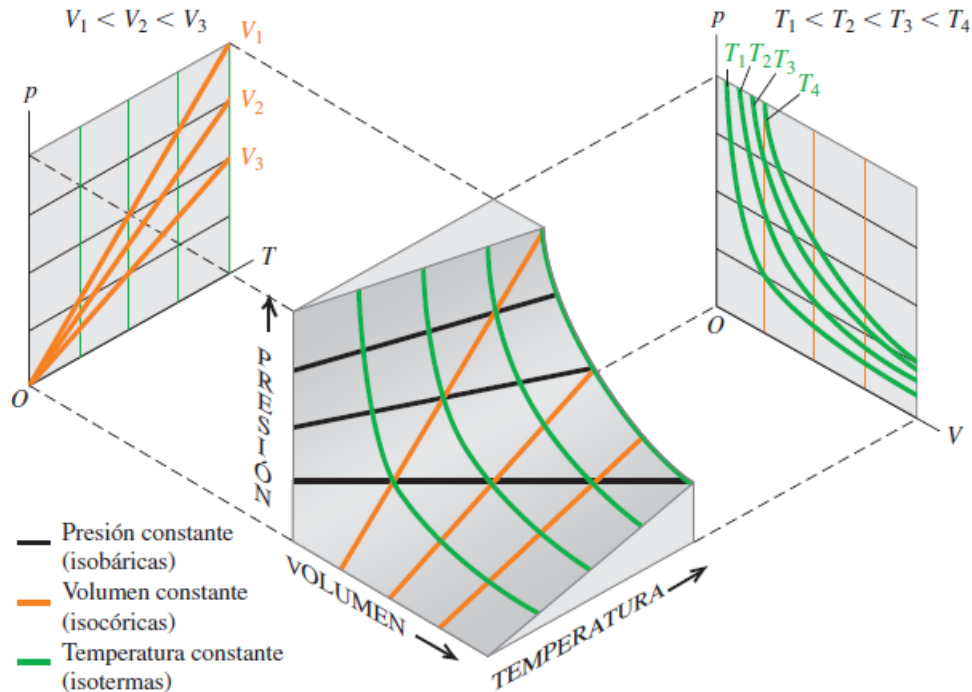


Figura 1: Como varía la presión en función del volúmen cuando mantenemos constante la cantidad de gas ideal y su temperatura.

# Gráficas p-V-T

A la izquierda cada línea naranja corresponde a cierto Volúmen constante. A la derecha cada línea verde es una temperatura constante.



# Mol y número de Avogadro

Un mol de cualquier elemento o compuesto químico puro contiene un número definido de moléculas, el número de Avogadro,  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  moléculas por cada mol.

La masa molar,  $M$  de un compuesto es la masa de un mol de ese compuesto. Que es igual a la masa de cada molécula,  $m$  por el número de Avogadro,  $M = N_A \cdot m$ .

Si la molécula es de un sólo átomo  $m$  = masa atómica, tabulada en la tabla periódica.

Un mol de Carbono, sustancia monoatómica, contiene  $N_A$  átomos de carbono y tiene masa de 12 gramos.

8 15.999 <b>O</b> Oxígeno	13 26.982 <b>Al</b> Aluminio	6 12.011 <b>C</b> Carbono
---------------------------------	------------------------------------	---------------------------------

Un mol de agua,  $H_2O$ , tiene 18 gramos y contiene  $N_A$  moléculas de agua.

The diagram illustrates the layout of an element's box in the periodic table, using Carbon (C) and Hydrogen (H) as examples. Labels in Spanish point to specific fields:

- Número atómico** (Atomic Number): Points to the top-left number (6 for Carbon, 1 for Hydrogen).
- Masa atómica** (Atomic Mass): Points to the top-right value (12,01115 for Carbon, 1.00797 for Hydrogen).
- Valencia** (Valence): Points to the middle-right value (2, ±4 for Carbon, 1 for Hydrogen).
- Símbolo** (Symbol): Points to the large central letter (C for Carbon, H for Hydrogen).
- Configuración electrónica** (Electron Configuration): Points to the bottom-right text (1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> for Carbon, 1s<sup>1</sup> for Hydrogen).
- Nombre** (Name): Points to the bottom text (Carbono for Carbon, Hidrógeno for Hydrogen).
- Punto de ebullición** (Boiling Point): Points to the middle-left value (3727 for Carbon, -252.7 for Hydrogen).
- Punto de fusión** (Melting Point): Points to the bottom-left value (226 for Carbon, -259.7 for Hydrogen).
- Densidad** (Density): Points to the bottom-left value (2,26 for Carbon, 0.017 for Hydrogen).
- Peso atómico** (Atomic Weight): Points to the top-right value (1.00797 for Hydrogen).
- Estructura atómica** (Atomic Structure): Points to the bottom-right text (1s<sup>1</sup> for Hydrogen).

# Propiedades moleculares de la materia

La materia se compone de moléculas. Las hay pequeñas, de un solo átomo y grandes. En los gases las moléculas se mueven independientemente, mientras que en líquidos y sólidos se mantienen unidas por fuerzas eléctricas. Las moléculas no son cargas puntuales sino estructuras complejas de cargas tanto positivas como negativas.

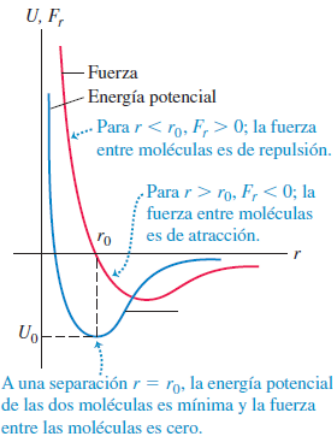


Figura 2: A distancia  $r_0$  pozo de potencial.

# Solidos

Las moléculas siempre están en movimiento, con energía cinética que aumenta con la temperatura. A temperaturas bajas,  $K < |U_0|$  se condensan en fase líquida o sólida cerca de  $r_0$ .

**18.9** Representación esquemática de la estructura cristalina cúbica del cloruro de sodio.

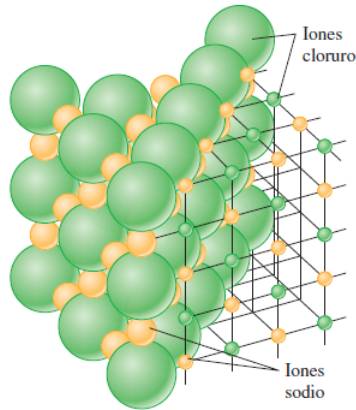


Figura 3: Sal. A distancia  $r_0$  pozo de potencial.

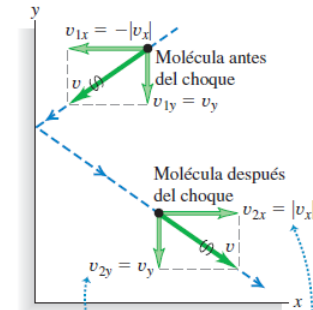
En un gas ideal las moléculas están más separadas, no ejercen fuerzas entre sí, no tienen energía potencial. Viajan en línea recta hasta chocar, por ejemplo con la pared del contenedor.

# Teoría cinética de los gases

Un gran número,  $N$ , de moléculas idénticas de masa  $m$  que rebotan en un recipiente cerrado de volumen  $V$  con paredes perfectamente rígidas de masa infinita.

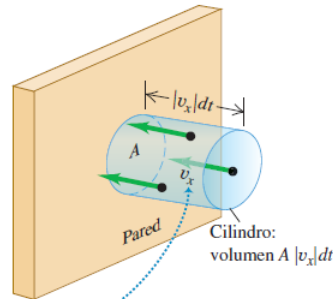
Las moléculas son partículas puntuales en constante movimiento, que cumplen las leyes de Newton y chocan elásticamente con las paredes.

**18.11** Choque elástico de una molécula con la pared de un recipiente idealizado.



- La componente de velocidad paralela a la pared (componente  $y$ ) no cambia.
- La componente perpendicular a la pared (componente  $x$ ) invierte su dirección.
- La rapidez  $v$  no cambia.

**18.12** Para que una molécula golpee la pared dentro del área  $A$  durante un intervalo de tiempo  $dt$ , debe moverse en dirección hacia la pared y estar dentro del cilindro sombreado de altura  $|v_x| dt$  al principio del intervalo.



Se supone que todas las moléculas tienen la misma magnitud  $|v_x|$  de la velocidad  $x$ .

Las fuerzas que ejercen las moléculas sobre las paredes del contenedor durante los choques son el origen de la presión del gas.

# Teoría cinética de los gases

- imaginar un choque elástico representativo. La componente de velocidad paralela a la pared no cambia y la perpendicular se invierte.  $\Delta P_x = 2m|v_x|$  para cada molécula.
- el número de partículas que chocará la pared de area  $A$  en un tiempo  $dt$  son las que están en el cilindro de volumen  $A v_x dt$ . Allí hay  $N/V$  moléculas la mitad moviéndose hacia la pared. El número de choques será  $\frac{1}{2} \frac{N}{V} A |v_x| dt$
- La tasa de cambio total será el producto:  $\frac{dP_x}{dt} = \frac{N A m v_x^2}{V}$ .
- por Newton (2da y 3ra), ésto es igual a la fuerza ejercida sobre la pared. La presión es  $p = \frac{F}{A} = \frac{N m v_x^2}{V}$
- no hay dirección preferencial para las moléculas en el gas. En promedio tendremos

$$(v^2)_{med} = (v_x^2)_{med} + (v_y^2)_{med} + (v_z^2)_{med} \quad (v_x^2)_{med} = \frac{1}{3}(v^2)_{med}$$

- la energía cinética de traslación promedio de las  $N$  moléculas es  $K = N \frac{1}{2} m (v^2)_{med}$
- $pV = \frac{1}{3} N m (v^2)_{med} = \frac{2}{3} K$ .
- de la ecuación de gas ideal  $pV = nRT$
- Debe ocurrir que  $K = \frac{3}{2} nRT$ .



La energía cinética de traslación media de las moléculas es proporcional a la temperatura

La energía cinética traslacional por molécula será

$$\frac{K_{tr}}{N} = \frac{3nRT}{2N} \Rightarrow \frac{1}{2}m(v^2)_{med} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

El número de moléculas  $N$  es igual al número de moles  $n$  por  $N_A$  y definimos la constante de Boltzmann,  $k = \frac{R}{N_A} = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/molécula} \cdot \text{K}$ .

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{med} = \frac{3}{2}kT$$

La energía cinética de las moléculas depende solo de la temperatura; no de la presión; ni del volumen ni del tipo de molécula. Hemos considerado sólo movimientos de traslación de la molécula por estar considerándola puntual. Puede haber energías adicionales asociadas a la rotación y vibración de las moléculas.

Tenemos además una forma equivalente para la ecuación de los gases ideales:

$$pV = NkT$$

# Capacidades caloríficas de los gases

Dado nuestra interpretación del calor como flujo de energía entre sistemas, cuando agregamos calor a una sustancia, aumentamos su energía molecular.

Mantendremos el volumen del gas constante, de lo contrario deberíamos considerar el trabajo mecánico que interviene en la transferencia de energía.

En nuestro modelo la energía molecular del gas de moléculas puntuales es cinética  $K_{tr} = \frac{3}{2}nRT$ . Ante un cambio pequeño de temperatura,  $dT$ , habrá un cambio en energía asociado

$$dK_{tr} = \frac{3}{2}nRdT$$

Recordando que según la definición de capacidad calorífica molar a volumen constante:

$$dQ = nC_VdT$$

donde  $dQ$  es la transferencia de energía al sistema por lo tanto debe coincidir con  $dK_{tr}$ .

$$nC_VdT = \frac{3}{2}nRdT \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{3}{2}R$$

Resultado sorprendente:  $C_V$  de **todo** gas de moléculas puntuales es igual a  $3R/2$ .

$$C_V = \frac{3}{2}(8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 12,47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Predicción excelente para gases monoatómicos pero gases poliatómicos necesitan algo más complejo.

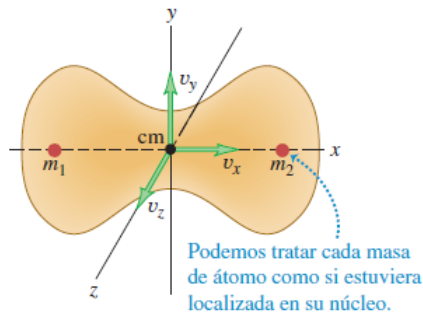
**Tabla 18.1** Capacidades caloríficas  
molares de gases

Tipo de gas	Gas	$C_V$ (J/mol · K)
Monoatómico	He	12.47
	Ar	12.47
Diatómico	H <sub>2</sub>	20.42
	N <sub>2</sub>	20.76
	O <sub>2</sub>	21.10
	CO	20.85
Poliatómico	CO <sub>2</sub>	28.46
	SO <sub>2</sub>	31.39
	H <sub>2</sub> S	25.95

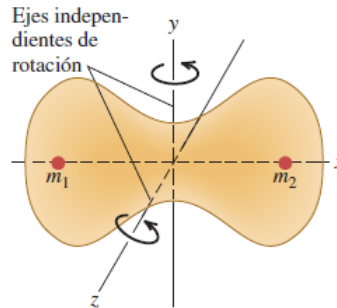
Molécula de dos masas puntuales con interacción. Aparecen movimientos rotacionales y vibracionales de las moléculas. Para elevar la temperatura de estos gases se requiere energía (calor) adicional. Por lo cual tienen capacidades caloríficas mayores.

**18.18** Movimientos de una molécula diatómica.

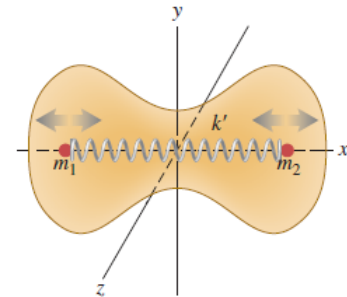
a) **Movimiento de traslación.** La molécula se mueve como un todo; su velocidad puede describirse como los componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  de su centro de masa.



b) **Movimiento de rotación.** La molécula gira alrededor de su centro de masa. Esta molécula tiene dos ejes independientes de rotación.



c) **Movimiento vibracional.** La molécula oscila como si los núcleos estuvieran conectados mediante un resorte.



¿Cuánta energía corresponde a cada tipo de movimiento adicional?

Principio de equipartición de la energía

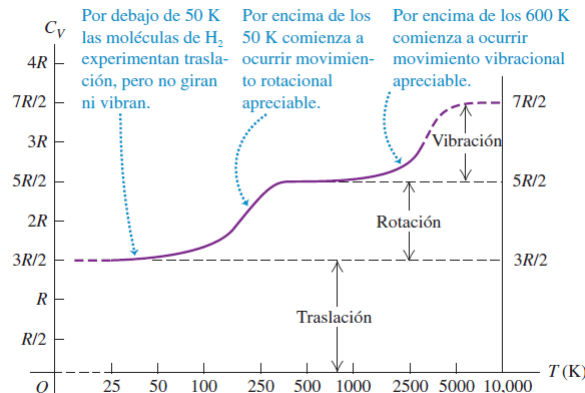
# Principio de equipartición de la energía

Cada componente de velocidad (lineal o angular) tiene, en promedio, una energía cinética asociada por molécula de  $\frac{1}{2}kT$ .

Gas monoatómico: **tres grados de libertad**  $\Rightarrow 3 \cdot \frac{1}{2}kT$ .

Para moléculas diatómicas: aparecen ejes de rotación **cinco grados de libertad**  $\Rightarrow 5 \cdot \frac{1}{2}kT$ , y entonces su capacidad calorífica molar a volumen constante es  $C_V = \frac{5}{2}R = 20,79 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

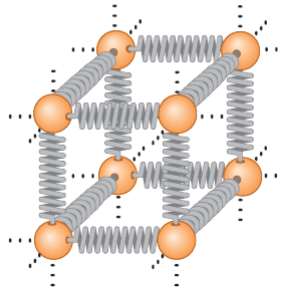
En moléculas más complejas los movimientos vibracionales son energéticamente accesibles y también contribuyen a la capacidad calorífica.



# Capacidad calorífica de sólidos

Cada átomo vibra alrededor de su posición de equilibrio.

**18.20** Para visualizar las fuerzas entre átomos vecinos de un cristal, imagine que cada átomo está conectado a sus vecinos mediante resortes.



Los átomos tienen energía cinética en los tres grados de libertad de la velocidad y además está la energía potencial por la deformación elástica de los resortes.

Osciladores armónicos simples la energía cinética media es igual a la energía potencial media. Por lo tanto la energía total media será  $3kT$  por átomo, dando un  $C_V = 3R = 24,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  para un sólido monoatómico ideal. **Regla de Dulong y Petit.**