

HORARIOS Y SALAS

ACTIVIDAD	DÍA	MODULOS	SALA
<i>CLASES</i>	LUNES	10:20 -12:00	09
	MARTES	12:10 – 13:00	08
SEMINARIOS	MIERCOLES	8:30 -10:10	013

EVALUACION

***2 Pruebas A, (20% de ponderación cada una).
Semanas 9 y 15, día Sábado a la 11:10***

13 Pruebas de Seminarios, Todas las Semanas a partir de la semana 2. Se promediarán 11 notas y su ponderación será de un 20%. En estas pruebas se controlará el tema a discutir en la clase de seminario correspondiente.

***Los alumnos se podrán eximir con Nota Promedio 5,0 o superior
Exámen (40%)***

OBJETIVOS

El objetivo de este curso es conseguir que el alumno conozca los fundamentos de la Termodinámica y de la Físico Química de Soluciones, que le permitan el análisis riguroso y la predicción de las consecuencias de los fenómenos Físicos y Químicos.

UNIDADES TEMÁTICAS QUE SE DESARROLLAN EN EL CURSO.

I GASES

Estado Gaseoso, Hipótesis de Avogadro, Ley de Boyle, Ley de Charles, Ley de Dalton, Ley de Amagat. Ecuaciones de Estado, Gas de Van der Waals, Gas real.

II TEORIA CINETICO MOLECULAR DE LOS GASES

Caracterización microscópica, Funciones de distribución, Valores promedio de propiedades. Colisiones. Equipartición de la energía.

III TERMODINAMICA

Equilibrio Térmico, Principio de Conservación de la Energía, Ley Cero, Primer, Segundo y Tercer Principio de la Termodinámica. Aplicaciones.

IV TERMOQUIMICA

Reacciones a P constante, a V constante, Leyes Termoquímica, Calor Entropía y Energía Libre de Reacción, Espontaneidad.

V EQUILIBRIO DE FASES.

Regla de las Fases. Sistemas de Un Componente. Ecuación de Clausius-Clayperon. Regla de las Fases, Cambios de Fase de orden superior.

VI SISTEMA DE COMPOSICION VARIABLE.

Cantidades Molares Parciales, Energía Libre y Entropía de Mezcla. Determinación de Cantidades Molares Parciales.

VII SOLUCIONES DE NO ELECTROLITOS
Soluciones Ideales y Reales. Funciones Termodinámicas de Mezcla, de Exceso. Ecuación de Gibbs-Duhem. Propiedades Coligativas . Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes.

VIII EQUILIBRIO Y EQUILIBRIO QUIMICO.
Condiciones generales del equilibrio. Equilibrio de fases y químico. Potencial Químico. Energía Libre Molar Parcial en Reacciones Químicas, Principio de Le Chatelier y Grado de Avance. Constante de Equilibrio de una Reacción y su relación con la Energía Libre. Dependencia de la Constante de Equilibrio con la T, P.

BIBLIOGRAFIA

- ***"FISICOQUÍMICA" Abuin, Lissi, Páez, Ureta***
- ***"FISICO QUIMICA" Levine***
- ***"FISICO QUIMICA" Atkins***
- "TERMODINAMICA" Sears – Sallinger.***

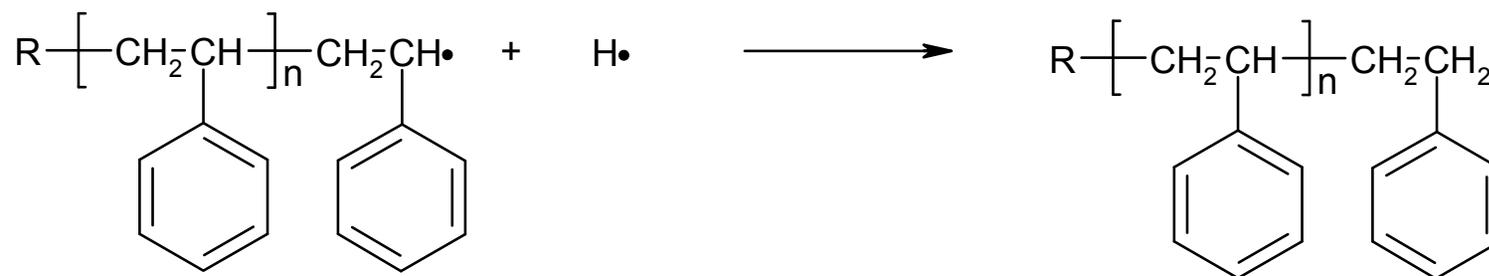
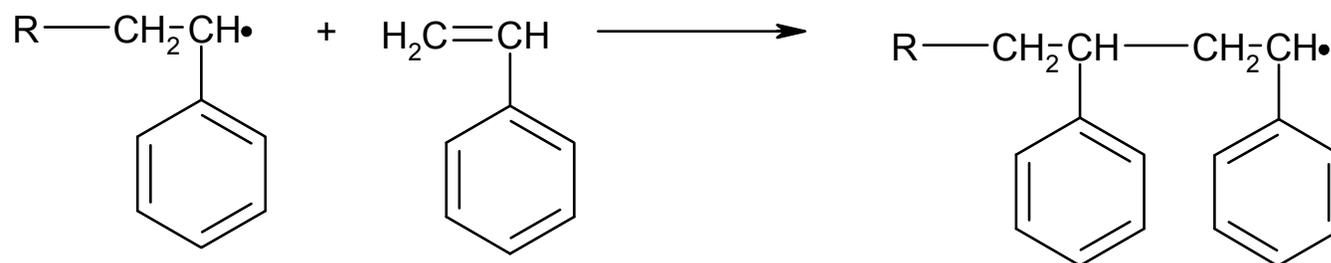
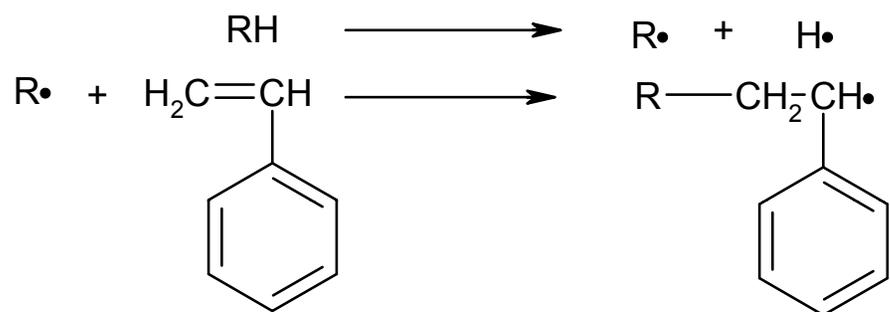
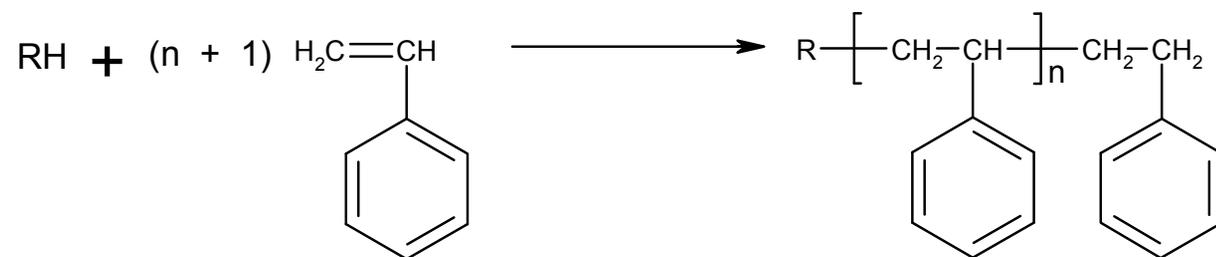
Propósito

Entender “como” y “por qué” ocurren los procesos fisicoquímicos

por ejemplo podemos considerar:

- Cambios de Fase
- La disolución de un sólido en un líquido
- La formación de una suspensión coloidal
- Absorción y/o emisión de radiación electromagnética
- Reacciones Químicas en general

Dar una interpretación del comportamiento experimental observado a nivel macroscópico, en términos de la estructura microscópica de la materia



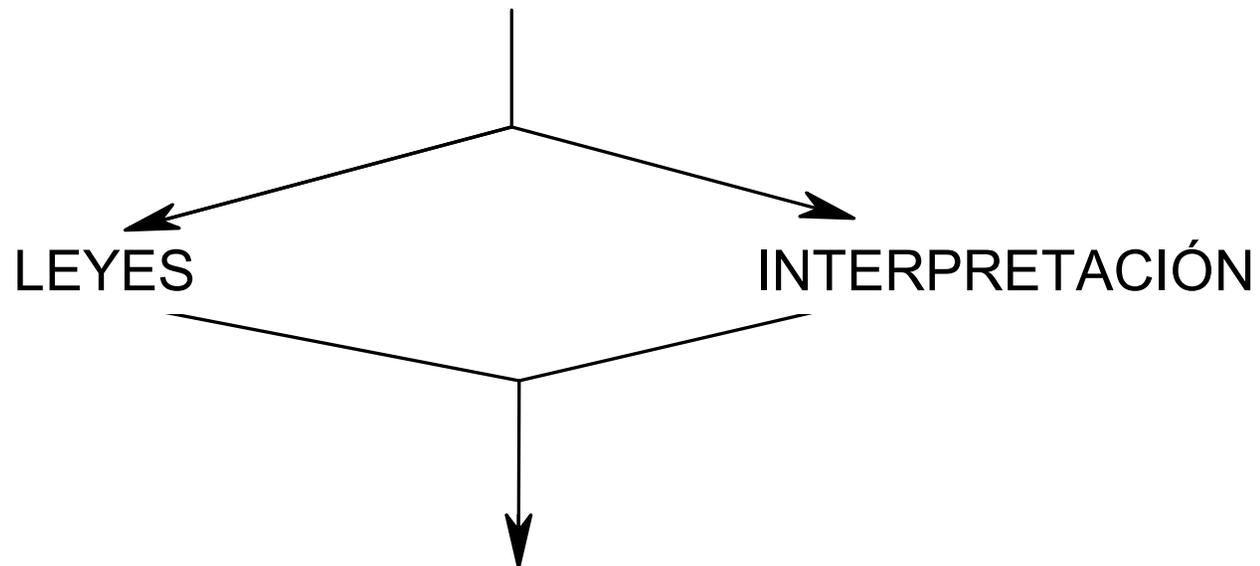
MODELO FÍSICO

LEYES

INTERPRETACIÓN

CAMBIO MACROSCÓPICO

Consecuencia de la ocurrencia de fenómenos a nivel molecular



Cual es la diferencia a nivel microscópico entre el agua líquida y el agua gas?

Porqué a temperatura ambiente el oxígeno y el hidrógeno son gases y el agua es un líquido?

La materia está formada por átomos y moléculas

Dichos átomos y moléculas puedan ejecutar los mismos movimientos que asociaríamos a un móvil macroscópico: traslación, vibración y rotación.

Entre átomos y moléculas pueden establecerse interacciones atractivas y repulsivas.

Que implicancias tiene aceptar este modelo de la materia:

Aceptar el principio de inercia

Aceptar la ley de conservación del momento

Aceptar las leyes fundamentales de la física

$$f = m a \quad E = \frac{mv^2}{2} \quad W = f d$$

Aceptar que el sistema en estudio (la materia) es capaz de acumular energía ya que permitimos que átomos y moléculas se muevan e interaccionen.

Esto es equivalente a decir que este sistema tiene capacidad para realizar trabajo

En general se habla de distintas formas de energía:

Cinética; Potencial; Eléctrica; Química; Magnética.

Las energías son relativas, es decir dependen del cero de energía

El valor de la energía de un sistema depende del estado de referencia, al que se asigna el valor cero.

Las diferencias de energía entre dos estados diferentes del sistema no dependen del estado de referencia seleccionado.

Una forma de energía puede transformarse en otra, pero que **la energía total permanece constante** (Principio de conservación de la energía).

Para analizar la energía en un sistema microscópico, se mantendrán todas estas propiedades de la energía, pero hablaremos sólo en términos de dos tipos:

ENERGÍA CINÉTICA

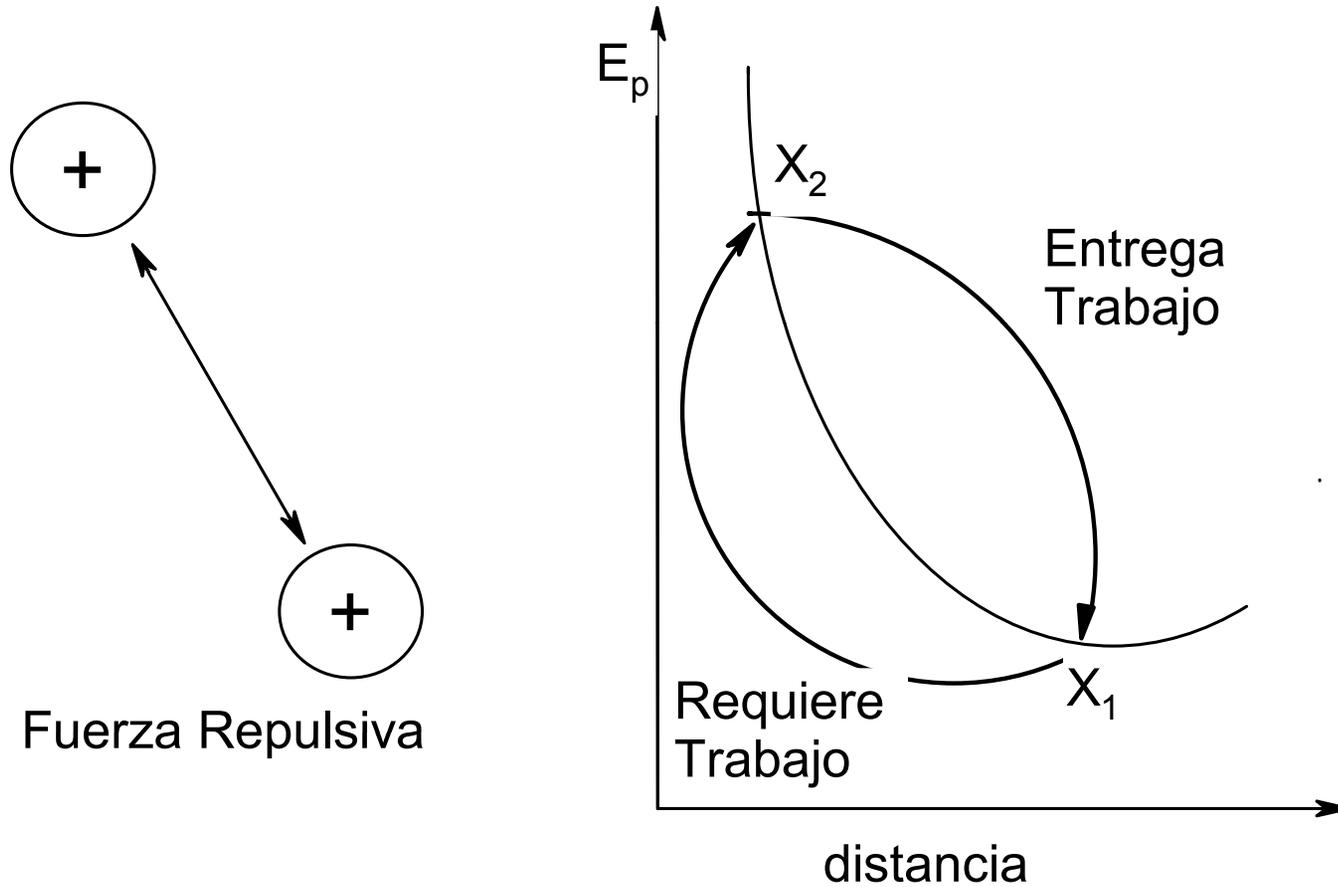
ENERGÍA POTENCIAL

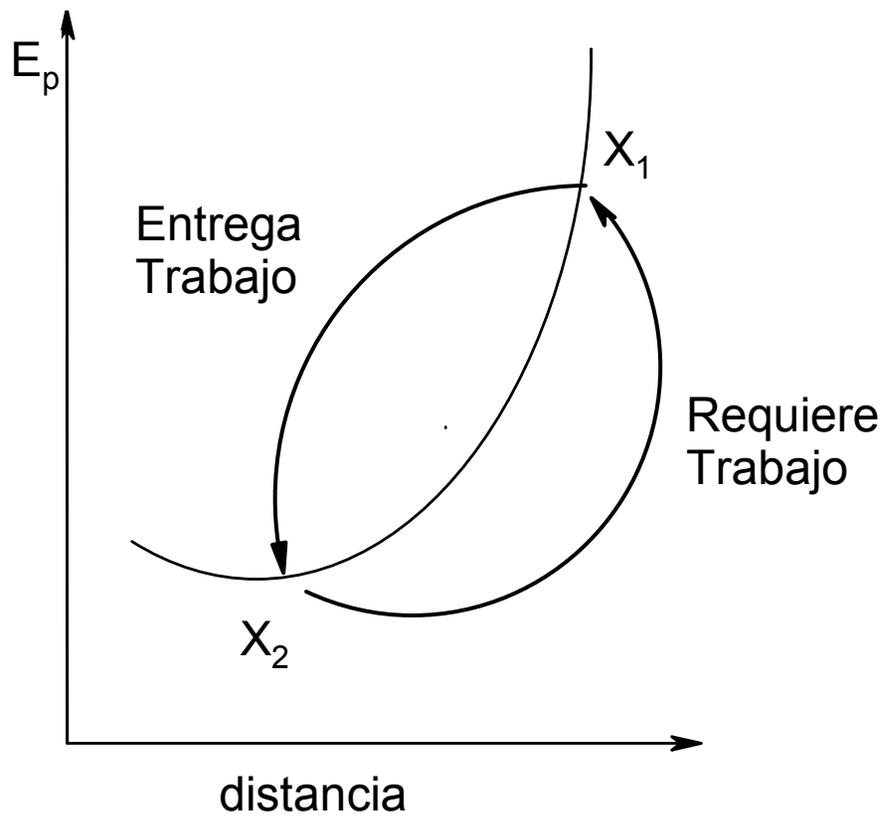
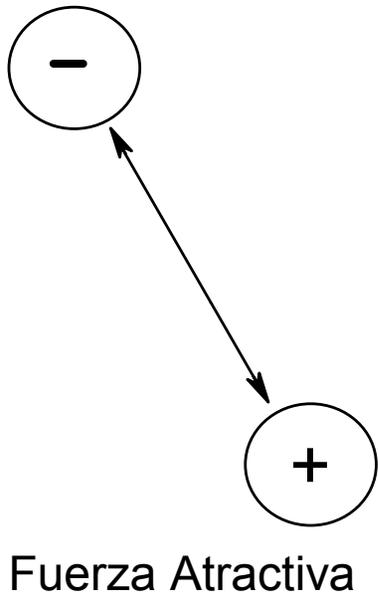
La energía cinética está asociada al movimiento de los átomos y/o moléculas.

La energía potencial se origina toda vez que exista una fuerza entre las partículas. El sistema en este caso, tiene la posibilidad de realizar trabajo, al variar la distancia entre partículas.

Por otra parte, se tiene una energía potencial, toda vez que las partículas se encuentren en presencia de un campo externo.

Qué factores determinan la energía potencial en un sistema formado por dos cargas eléctricas?





Contribuciones a la energía total en un Sistema constituido por un mol de agua líquida:

- Energía potencial del centro de masas del sistema debido a las fuerzas gravitacionales
- Energía cinética con respecto a un sistema de referencia fijo en el laboratorio si el agua está en movimiento
- Energía potencial asociada a las interacciones entre las moléculas a una distancia dada, y derivada de las interacciones entre los átomos de una misma molécula
- Energía cinética derivada de los movimientos relativos de una molécula respecto de las otras y de un átomo respecto de los otros átomos de una misma molécula.

Podemos definir la energía interna como la suma de las energías cinética y potencial a nivel microscópico.

¿Que tipos de energía contribuyen a la energía interna?

- **Fuerzas atractivas entre átomos.**

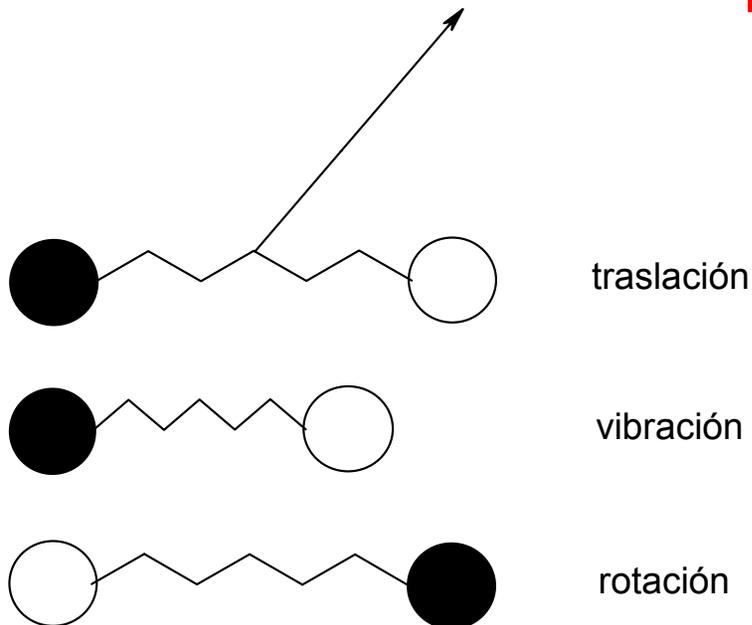
Responsables de la formación de enlaces químicos

- **Fuerzas entre moléculas.**

Responsables de que las moléculas se agrupen formando líquidos o sólidos. Dan origen a una energía potencial que se puede asociar a los “calores latentes”

- **Movimientos relativos de los átomos dentro de una molécula y de las moléculas con respecto al recipiente que la contiene.**

Formas en que una molécula diatómica acumula energía cinética



Energía potencial entre átomos

Energía química

Energía potencial entre moléculas

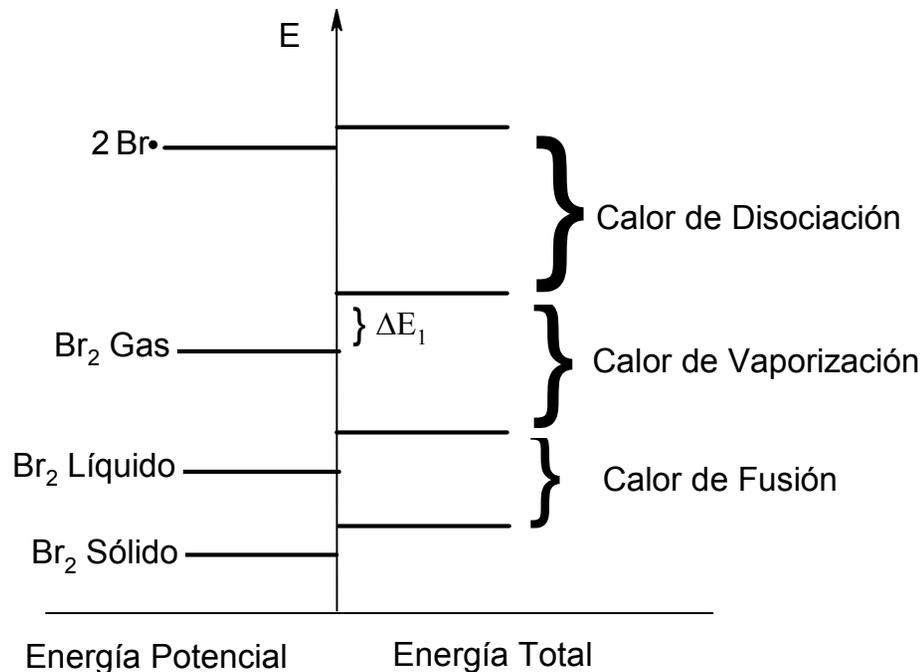
Calores latentes

Energías cinéticas a nivel microscópico

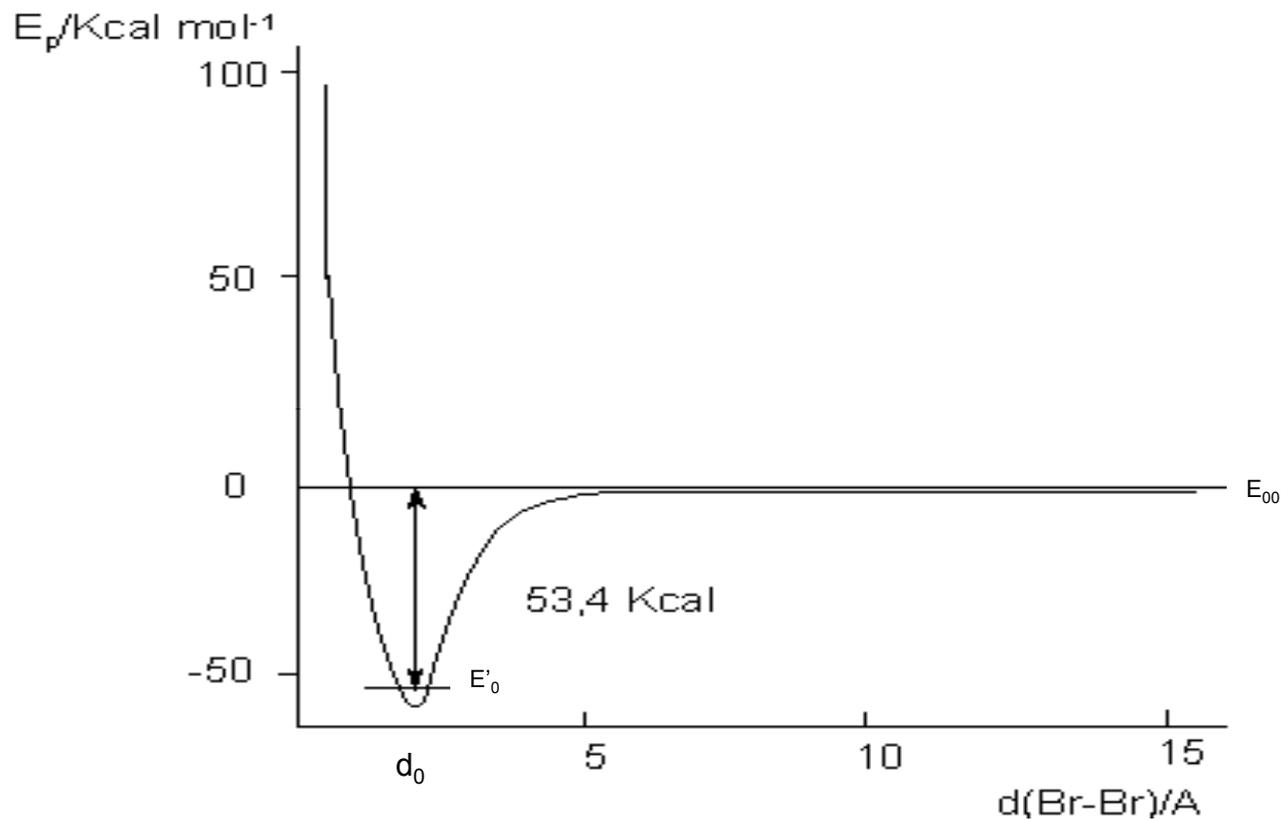
Energía térmica

La energía total de una determinada cantidad de materia, por ejemplo un mol de Br_2 , dependerá de:

- El estado de agregación
- La presión (determina distancias y orientaciones promedio de las moléculas y por lo tanto la energía potencial)
- La temperatura (es una medida de la energía cinética)

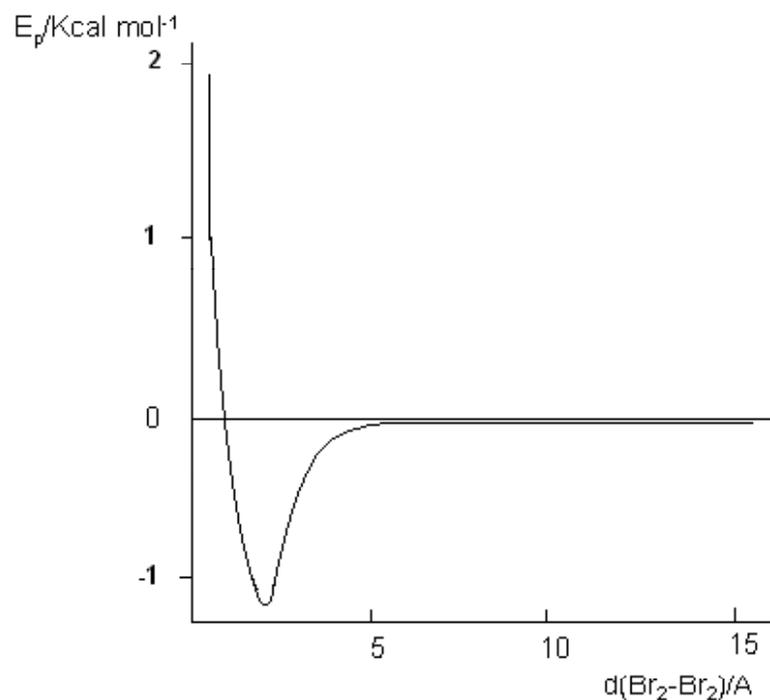


DISOCIACIÓN DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

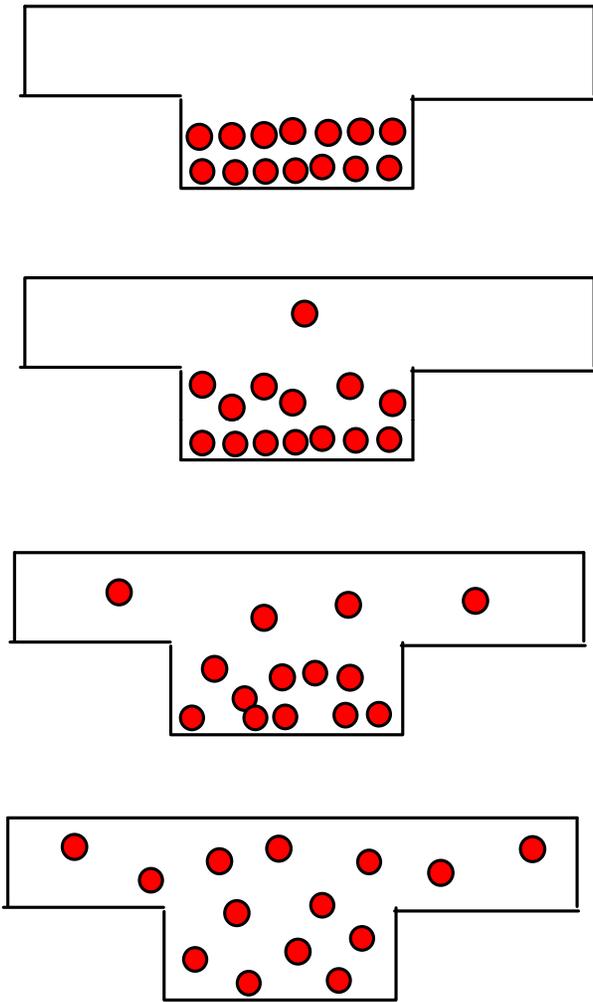


$$f = \frac{\partial E_p}{\partial d}$$

CAMBIOS DE FASE



- La energía potencial entre dos moléculas depende con la distancia y con la orientación.
- En fases condensadas, una molécula interacciona simultáneamente con varias vecinas, por lo tanto su energía no puede ser analizada en términos de la interacción con sólo una molécula.
- La agitación térmica, “saca” a la molécula de su pozo de energía.



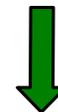
Sólido



Líquido



Líquido con mayor
presión de vapor



Vapor

CONCEPTO DE DISTRIBUCIÓN

IMPLICA DISTINTOS VALORES DE UNA PROPIEDAD PARA DISTINTOS COMPONENTES DEL SISTEMA.

Para un conjunto de elementos de un sistema que tienen asociada una propiedad X , que puede tomar los valores $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$,

conocer la distribución, significa saber cuantos elementos tienen el valor X_1 , cuanto el valor X_2 , etc.

Se quiere conocer la relación entre el número de elementos, n_i , para los cuales la propiedad vale X_i y X_i

$$n_i = A \exp \frac{X_i}{B}$$

La distribución proporciona la máxima información respecto de la variable X a nivel microscópico.

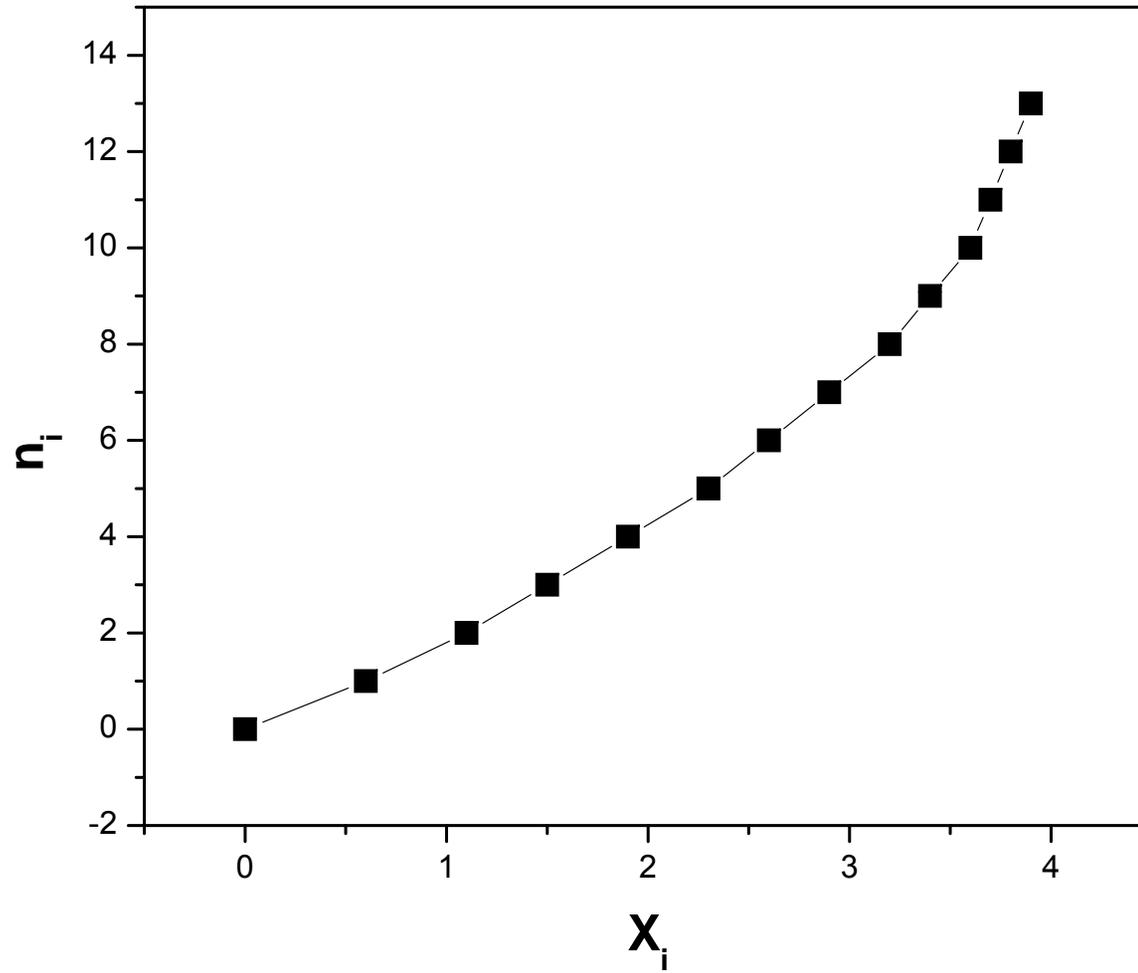
Las variables microscópicas de interés típicamente se relacionan con el valor medio de la propiedad

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_i n_i X_i \quad N = \text{número total de elementos}$$

Como
$$N = \sum_i n_i$$

el valor total de X es
$$X = \bar{X} N = \sum_i n_i X_i$$

Distribución Discreta



Grado Académico	Número de Académicos	Sueldo
Ayudante	3	500.000
Instructor	4	600.000
Profesor Asistente	6	700.000
Profesor Asociado	3	900.000
Profesor Titular	1	1.000.000

El salario medio por persona es:

$$\frac{3 \times 500.000 + 4 \times 600.000 + 6 \times 700.000 + 3 \times 900.000 + 1 \times 1.000.000}{3 + 4 + 6 + 3 + 1} = 694.118$$

y el ingreso total del grupo es:

$$17 \times 694.118 = 11.800.000$$

¿Cuanto paga el conjunto en salud a las Isapres, si todo trabajador aporta un 7%?

Basta con saber el salario medio.

¿Cuanto paga el grupo en impuesto al global complementario? si pagan un 5% todos los trabajadores que tienen ingresos superiores a 700.000 e inferiores a 1.100.000?

Se necesita conocer la distribución.

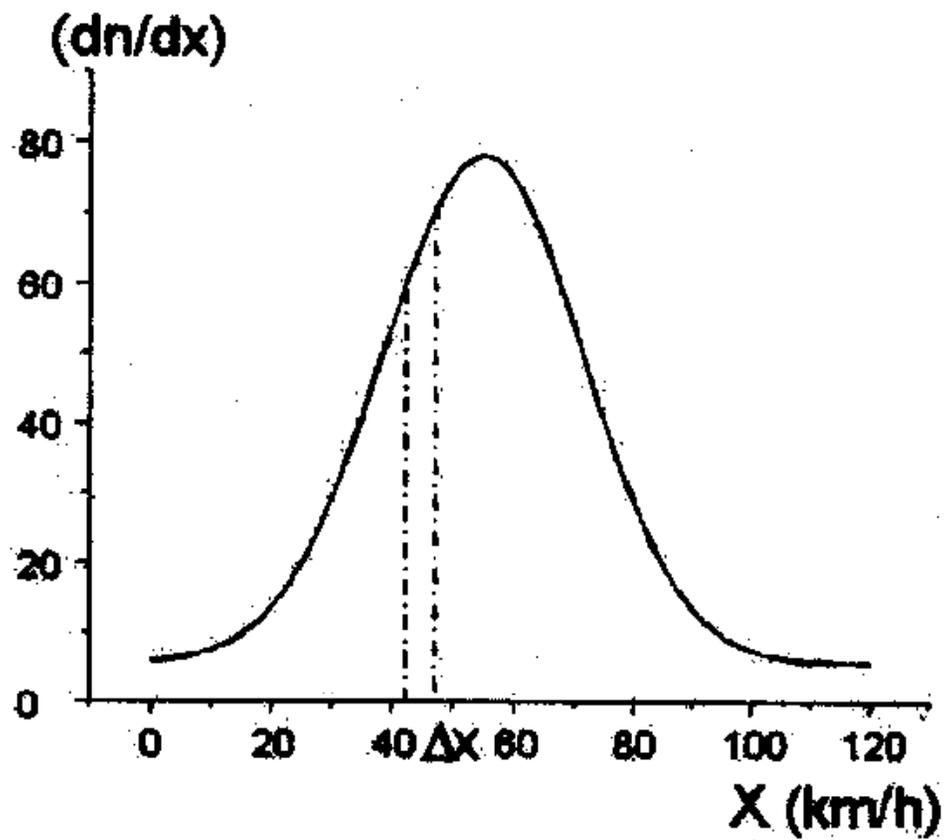
Distribución Continua

Supongamos los autos en la ruta 68 a un dado tiempo t

Conocer la distribución, implica conocer el número de autos n , cuyas velocidades están en un determinado rango de valores de X . Si el intervalo se achica suficientemente, se tendrá un ∂n de autos para un ∂X de velocidades.

La distribución proporciona $\partial n / \partial X$ como función de X , es decir nos da el número de autos por unidad de velocidad en el entorno de X para un dado valor de X .

La distribución puede ser obtenida gráficamente representando $\partial n / \partial X$ como función de X



$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{N} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{X}}$$

número de sistemas con valores de la propiedad entre X_1 y X_2

$$\partial n = N f(\mathbf{X}) \partial \mathbf{X}$$

$$n(X_1 \text{ a } X_2) = \int_{X_1}^{X_2} \partial n = N \int_{X_1}^{X_2} f(\mathbf{X}) \partial \mathbf{X}$$

Valor medio de la propiedad

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \int X \partial n = \int X f(\mathbf{X}) \partial \mathbf{X}$$

Valor más probable:

valor de X que hace máximo el valor de $\partial n / \partial X$

como $\frac{\partial n}{\partial X} = N f(X)$ Se obtiene igualando a cero la derivada de $\partial n / \partial X$, o sea la derivada de $f(X)$ respecto a X .

Conocida la distribución se puede obtener el valor medio de cualquier propiedad de interés, el valor medio de los cuadrados de la propiedad es:

$$\overline{X^2} = \frac{1}{N} \int X^2 \partial n = \int X^2 f(X) \partial X$$

Nótese que $\overline{X^2}$ es siempre mayor que \overline{X}^2

CUANTIFICACIÓN DE LA ENERGÍA

Se han mencionado varios tipos de energía a nivel microscópico:

Energía traslacional

Energía rotacional

Energía vibracional

Energía electrónica

Puede la energía total ser considerada como una suma de cada una de las formas o “modos” en los cuales la molécula es capaz de acumular energía?

Si la energía total ser considerada como una suma de cada una de las formas o “modos” en los cuales la molécula es capaz de acumular energía, cuantos términos se deben considerar en la suma para obtener la energía total?

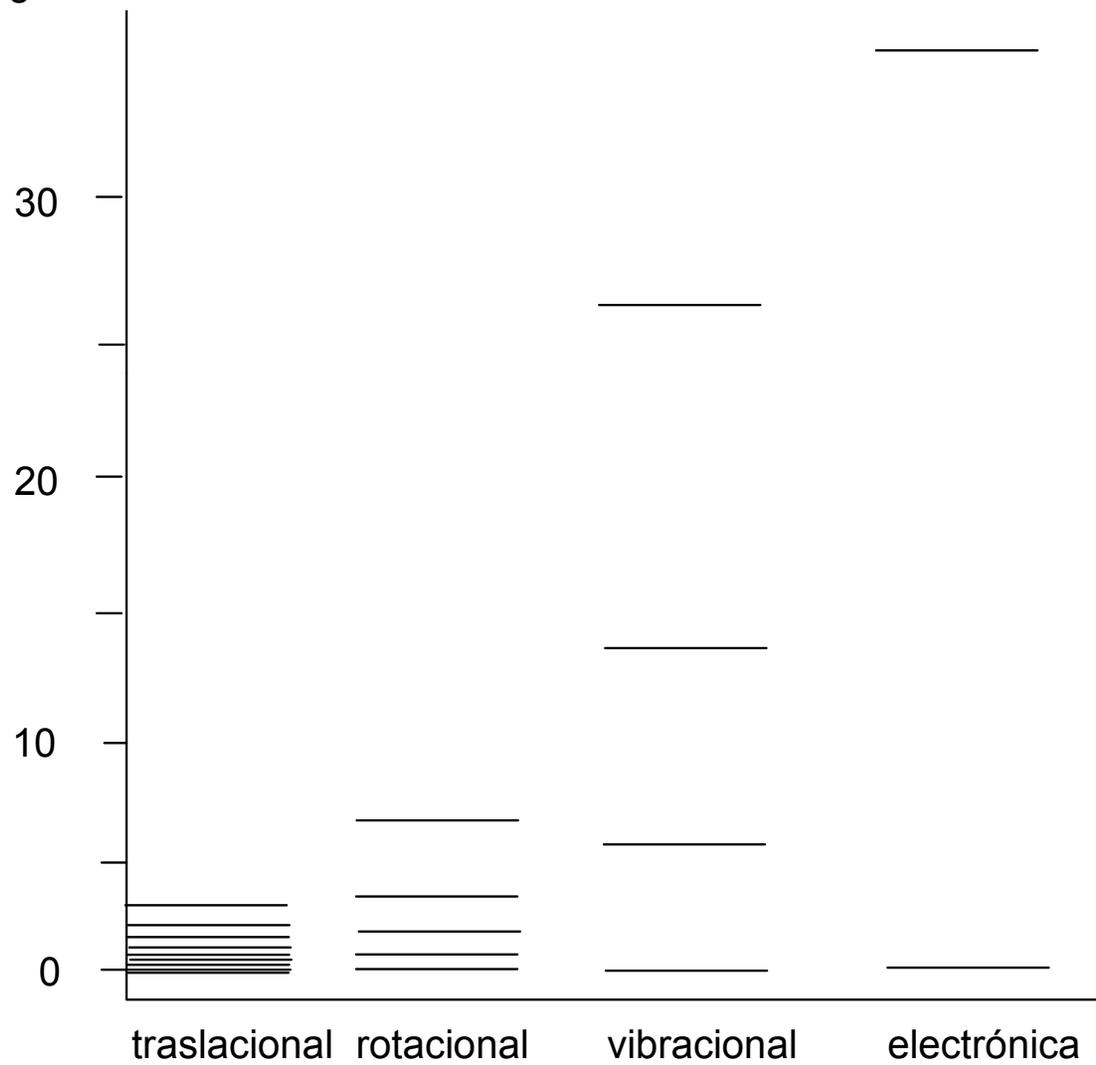
Cómo varía la energía en cada uno de estos modos? En forma continua o discreta.

Es posible demostrar que la energía total puede ser considerada como una suma de cada una de las formas o “modos” en los cuales la molécula es capaz de acumular energía.

La energía total, se calcula sumando sobre todos los modos o movimientos independientes que posee la molécula.

3 traslaciones	para cualquier molécula
2 rotaciones	si la molécula es lineal
3 rotaciones	si la molécula es no-lineal
$3N-5$ vibraciones	si la molécula es lineal
$3N-6$ vibraciones	si la molécula es no-lineal

Energía/Kcal mol⁻¹



1. Todos los modos considerados varían su energía en forma discreta, es decir están cuantificados
2. La separación de los niveles de energía sigue el orden
traslacional \ll rotacional $<$ vibracional
<electrónica
3. La separación entre niveles traslacionales es tan pequeña que pueden considerarse como un continuo.
4. Cada uno de los modos rotacionales de una molécula no-lineal puede tener un espaciado distinto
5. Cada uno de los modos vibracionales puede en principio tener un espaciado distinto.

DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES

La distribución de velocidades es importante para contestar preguntas como:

- Qué proporción de los choques entre moléculas ocurre con energía cinética relativa mayor que un determinado valor?
- Cual es la energía cinética de las moléculas que escapan por un orificio en el recipiente que las contiene?
- Qué composición tiene el gas que escapa, en una mezcla de gases?

La distribución de velocidades ha sido obtenida por Maxwell

Modelo

- El movimiento de las moléculas es al azar, consecuentemente con la misma distribución en todas las direcciones, y con velocidades que pueden variar en forma continua.
- El número de moléculas por unidad de aumento en la velocidad $\partial n / \partial v$, tiende a cero cuando la velocidad tiende a infinito. Este es el requisito para que la energía cinética tenga un valor finito.

$$\partial n_v = 4 \pi N_a A^3 e^{-\beta v^2} v^2 \partial v$$

A y β constantes

La integral de ∂n_v sobre todo el rango de valores posibles de velocidad (desde cero a infinito), debe ser igual al número de moléculas N .

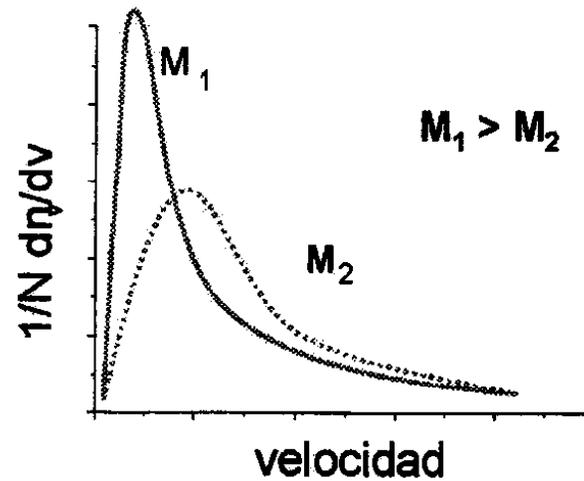
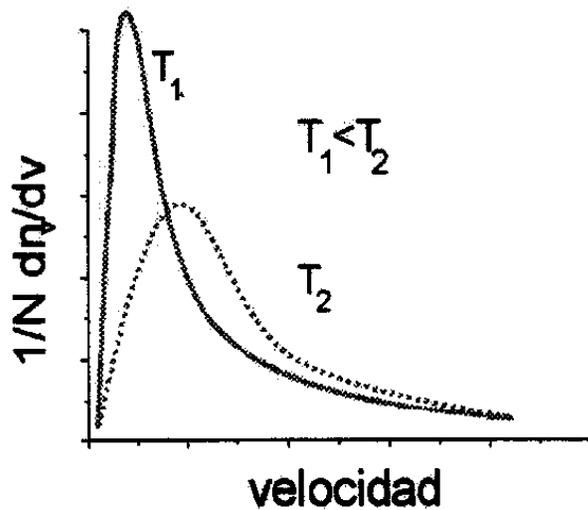
$$\int \partial n_v = N$$

A una T determinada, el valor medio de v^2 debe cumplir con lo predicho por la Teoría cinética de los gases, es decir:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{\partial n_v}{\partial v} = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Donde N es el número total de moléculas, m es la masa de una molécula y k es la constante de Boltzman $k = R/N_{AV}$



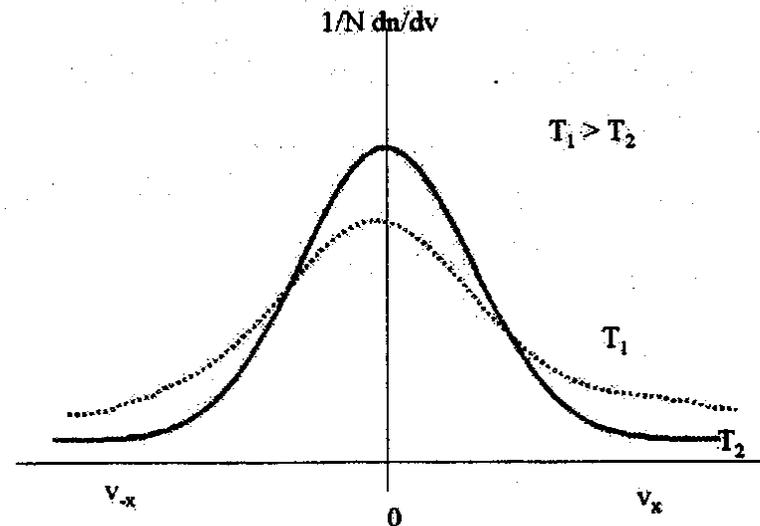
Conocida la distribución, se puede obtener la velocidad media, la velocidad cuadrática media y la velocidad más probable:

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad v_{mp} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- La velocidad media es mayor que la velocidad más probable, consecuencia de la asimetría de la función de distribución, que se extiende a velocidades mayores
- La velocidad media al cuadrado es menor que la velocidad cuadrática media
- La velocidad más probable y la velocidad media son inversamente proporcionales a $m^{1/2}$ y directamente proporcionales a $T^{1/2}$

DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES EN UNA DIRECCIÓN

$$\frac{1}{N} \frac{\partial n_{v_x}}{\partial v_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



La simetría de la distribución hace que $\overline{v_x}$ sea cero (en caso contrario, se tendría un desplazamiento del Centro de Masa del sistema)

El valor medio de la velocidad en una dirección y sentido, se puede obtener integrando la distribución entre cero e infinito:

$$\bar{v} = \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

T/K	Hidrógeno	Nitrógeno
200	729	195
300	893	238
600	1263	337

DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍAS TRASLACIONALES

La distribución de velocidad dada por la ecuación

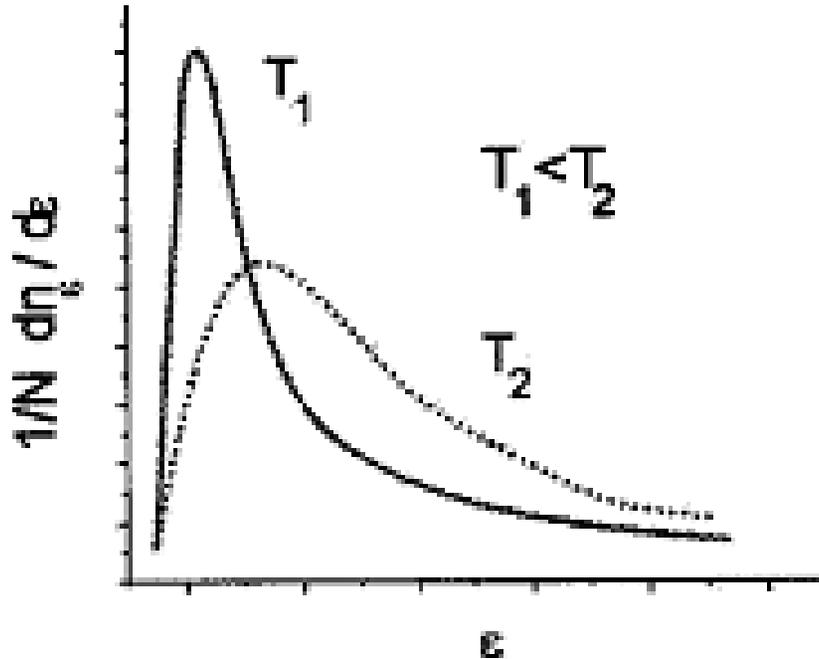
$$\frac{1}{N} \frac{\partial n_v}{\partial v} = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

puede transformarse en una distribución de energía.

Como $E = \frac{1}{2} m v^2$, se obtiene:

$$\partial n_E = 2 N \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \partial E$$

depende sólo de la temperatura



$$\partial n_E = f(E) \partial E$$

$$\partial n_E = f'(E) f''(E) \partial E$$

$$f'(E) = cte T^{-\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

$$f''(E) = e^{-\frac{E}{kT}}$$

f' aumenta cuando aumenta E , ya que toma en cuenta el número de formas en que el sistema puede tener energía en el rango considerado, también denominada degeneración.

$f''(E)$ disminuye exponencialmente con la energía siendo el factor exponencial más significativo cuando menor es la temperatura. La combinación de estos dos factores da la curva de la figura con un máximo a energías intermedias.

DISTRIBUCIÓN DE ENERGÍAS ROTACIONALES Y VIBRACIONALES

Las distribuciones de energía tienen una forma particularmente simple cuando las energías están cuantizadas

$$n_j = n_0 \left(\frac{g_j}{g_0} \right) e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

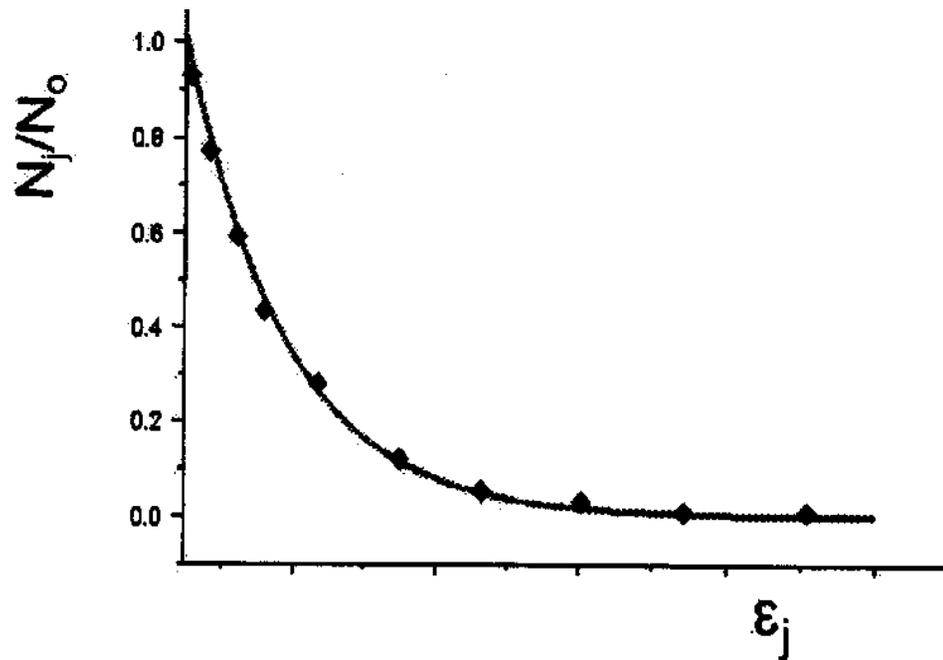
n_j es el número de sistemas con energía ε_j

n_0 es el número de sistemas con energía cero.

g_j es la degeneración del nivel de energía ε_j ,

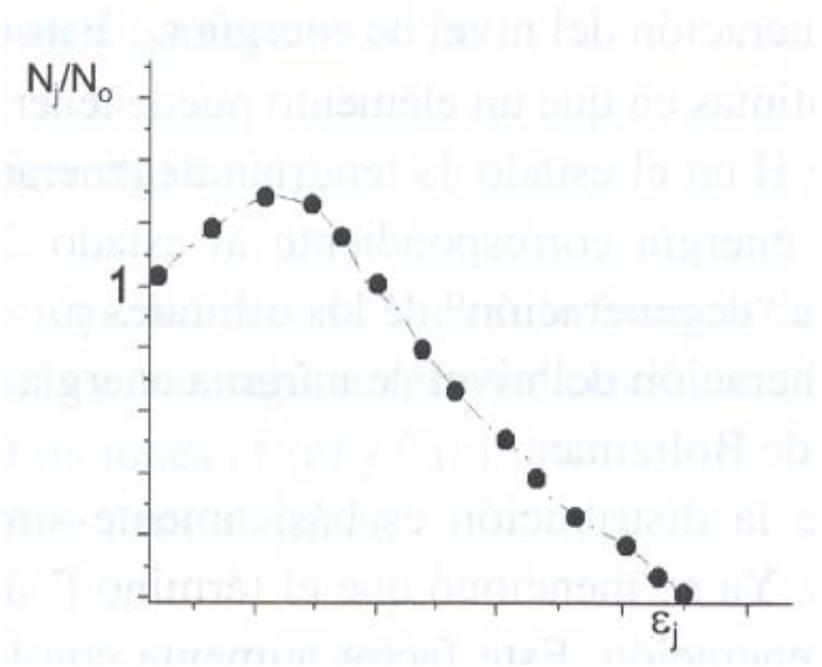
g_0 es la degeneración del nivel de energía cero

k es la constante de Boltzmann.



distribución para un caso en que la degeneración es constante, (energías vibracionales, modelo del rotor rígido).

la degeneración crece rápidamente con la energía (energías rotacionales)

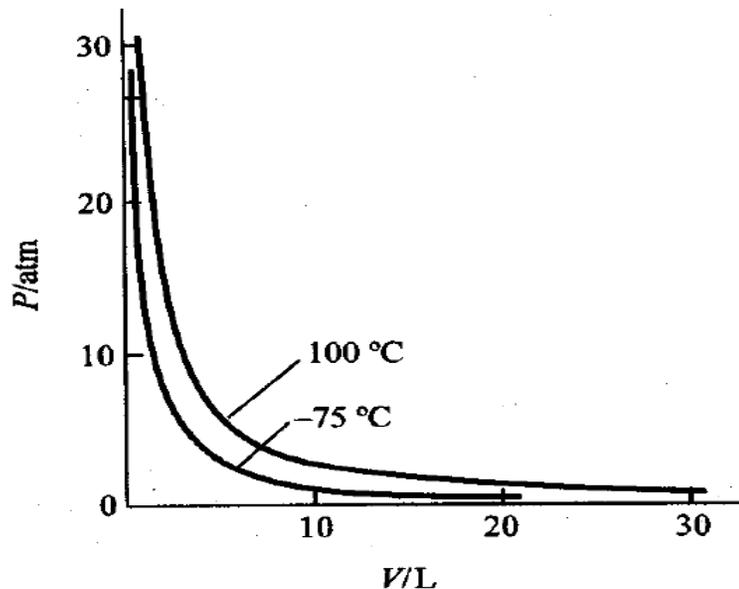


Gases Ideales

Ley de Boyle

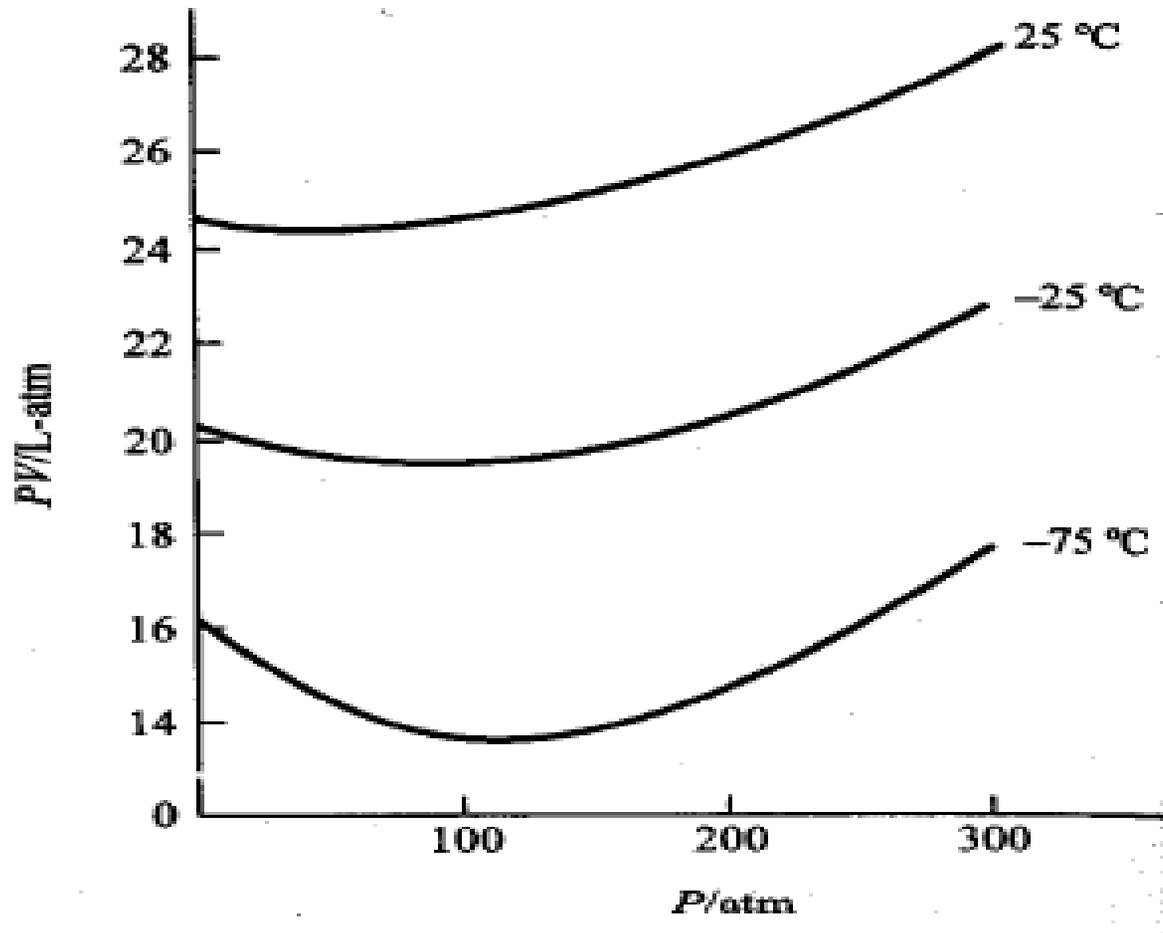
Boyle (1662) estudió la relación entre P y V de los gases y encontró que para una cantidad fija de gas mantenida a T constante, P y V son inversamente proporcionales:

$$PV = k \quad T \text{ y } m \text{ constantes}$$



Curvas P vs V para 28 g de N_2 a dos temperaturas

En la Figura se representa PV frente a P para 28 g de N₂; se observa la casi constancia de PV a bajas presiones (por debajo de 10 atm) y las importantes desviaciones respecto de la ley de Boyle a altas presiones.

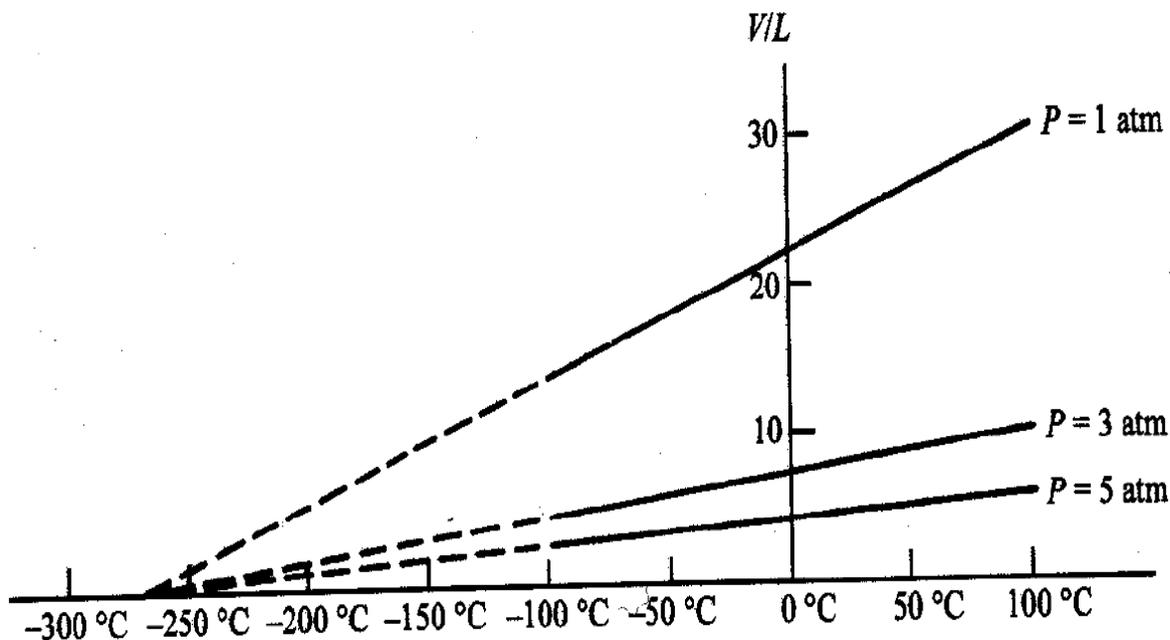


Ley de Charles

Charles (1787) y Gay-Lussac (1802) investigaron la expansión térmica de los gases y encontraron un aumento lineal del volumen con la temperatura (medida en la escala centígrada del mercurio), a presión constante y cantidad fija de gas:

$$V = a_1 + a_2 T$$

P, m constantes



Relación entre V y T para 28 g de N₂ a varias P. Nótese la casi linealidad de las curvas a presiones bajas.

En el límite de presión cero las dependencias de V con T son las mismas para distintos gases; en este límite todos los gases muestran el mismo comportamiento de la temperatura frente al volumen a presión constante. En la figura se observa que todas las curvas intersectan al eje T en -273° . A esta temperatura, cualquier gas ideal debe tener volumen cero.

Como todos los gases tienen el mismo comportamiento de la temperatura frente al volumen en el límite de presión cero, para obtener una escala de temperatura que sea independiente de las propiedades de una determinada sustancia, se define la escala de temperatura del gas ideal T con la condición de que el comportamiento de la temperatura frente al volumen de un gas sea exactamente lineal

Se define la escala de temperatura absoluta del gas ideal T mediante el requerimiento de que la relación:

$$T = BV$$

Se cumpla exactamente en el límite de presión cero. Para completar la definición se ha de especificar la constante B . Esto se hace eligiendo un punto de referencia y asignando su valor de T . En 1954 se decidió, por acuerdo internacional, usar el punto triple (t_r) del agua como punto de referencia y definir la temperatura absoluta, T_{tr} , en este punto como exactamente 273,16 K.

Ecuación general del gas ideal

Las leyes de Boyle y de Charles se aplican cuando dos de las variables termodinámicas (T y m o P y m) han sido fijadas. La combinación de estas dos leyes conduce a la ecuación

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

De donde
fácilmente se
encuentra que

$$\frac{PV}{Tm} = C$$

En 1808 Gay-Lussac observó que los volúmenes de los gases que reaccionan entre sí guardan una relación de números enteros pequeños, cuando dichos volúmenes se miden a la misma temperatura y presión.

Luego, volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura contienen el mismo número de moléculas.

Puesto que el número de moles y el número de moléculas son proporcionales entre si, la hipótesis de Avogadro establece que volúmenes iguales de gases diferentes a la misma presión y temperatura contienen igual número de moles. Puesto que la masa y el número de moles de un gas son proporcionales entre si, la ley del gas ideal

$$\frac{PV}{Tm} = c \quad \text{puede escribirse como} \quad \frac{PV}{Tn} = R$$

donde n es el numero de moles del gas y R es otra constante. La hipótesis de Avogadro dice que si P, V y T son iguales para dos gases diferentes, entonces n debe ser el mismo. **Pero esto solo se cumplirá si R posee el mismo valor para cualquier gas. Por tanto, R es una constante universal llamada constante de los gases**

$$PV = nRT \quad PV = \frac{m}{M}RT \quad P = \frac{\rho}{M}RT$$

Permite calcular el PM de un gas, midiendo el V ocupado por una masa conocida a P y T dadas. Para obtener resultados exactos se realizan una serie de medidas a presiones cada vez mas bajas y se extrapolan los resultados a presión cero

La constante R puede evaluarse experimentalmente tomando un número de moles conocido de algún gas a una T dada y realizando una serie de medidas P-V a P cada vez mas bajas. R se obtiene extrapolando PV/nT a presión cero El resultado experimental es

$$\begin{aligned} R &= 82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol K} = 0,08206 \text{ L atm/mol K} \\ &= 8,3145 \text{ J/mol K} = 8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa/mol K} \\ &= 83,145 \text{ cm}^3 \text{ bar/mol K} = 1,987 \text{ cal/mol K} \end{aligned}$$

Mezcla de gases ideales

En 1810 Dalton encontró que la P total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo en el recipiente. De nuevo, esta ley es exacta solo en el límite de presión cero. Supongamos que tenemos n_1 moles de gas 1. Si los colocamos solos en el recipiente, el gas 1 ejercerá una presión n_1RT/V (se supone que la presión es lo bastante baja para que el gas se comporte idealmente). La ley de Dalton establece que la presión total en la mezcla de gases es

$$P = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \dots = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{n_{tot}RT}{V}$$

$$P V = n_{tot}RT$$

Las moléculas de un gas ideal no interaccionan entre si, de forma que la presencia de los gases 2, 3, no tiene efecto en el gas 1 y su contribución a la presión es la misma que si estuvieran solos. Cada gas actúa independiente, y la presión es la suma de las contribuciones individuales.

La presión parcial P_i del gas i en una mezcla de gases (ideal o no ideal) se define como:

$$P_i = X_i P$$

donde $X_i = n_i/n_{\text{tot}}$ es la fracción molar de i en la mezcla y P es la presión de la mezcla.

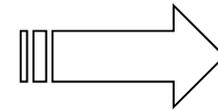
Para una mezcla de gases ideales

$$P_i = \frac{X_i RT}{V}$$

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

¿Cuál es el sistema más simple al que, en principio, podemos aplicar nuestro modelo?

- la energía potencial es independiente de la distancia entre las partículas
- el sistema posee sólo energía cinética, lo más simple es que sea sólo traslacional.



Gas Ideal

Si la energía cinética es sólo traslacional, se tiene un **Gas Ideal Monoatómico**

Postulados

- Las moléculas del gas son puntuales.
- Las moléculas no ejercen entre ellas ningún tipo de fuerzas.
- Las moléculas se mueven al azar en todas las direcciones.

Este modelo debe permitir explicar las propiedades de los gases y las leyes experimentales que las rigen

$$PV^0 = RT \quad v^0 \text{ es el volumen molar}$$

En esta ecuación, P , V^0 y T , son las llamadas variables de estado

El estado del sistema queda completamente determinado, cuando se conocen dos de las tres variables de estado

La ecuación de estado del gas ideal es experimental, ¿qué significan a nivel molecular la presión y la temperatura?

PRESIÓN DEL GAS

La presión es el resultado de los impactos de las partículas en el gas contra las paredes del recipiente.

depende de:

- El número de colisiones contra la pared
- Del impulso de cada colisión

Si a V constante aumenta T del sistema, aumenta P , pero ¿cuál de estos factores está siendo modificado por la T ?

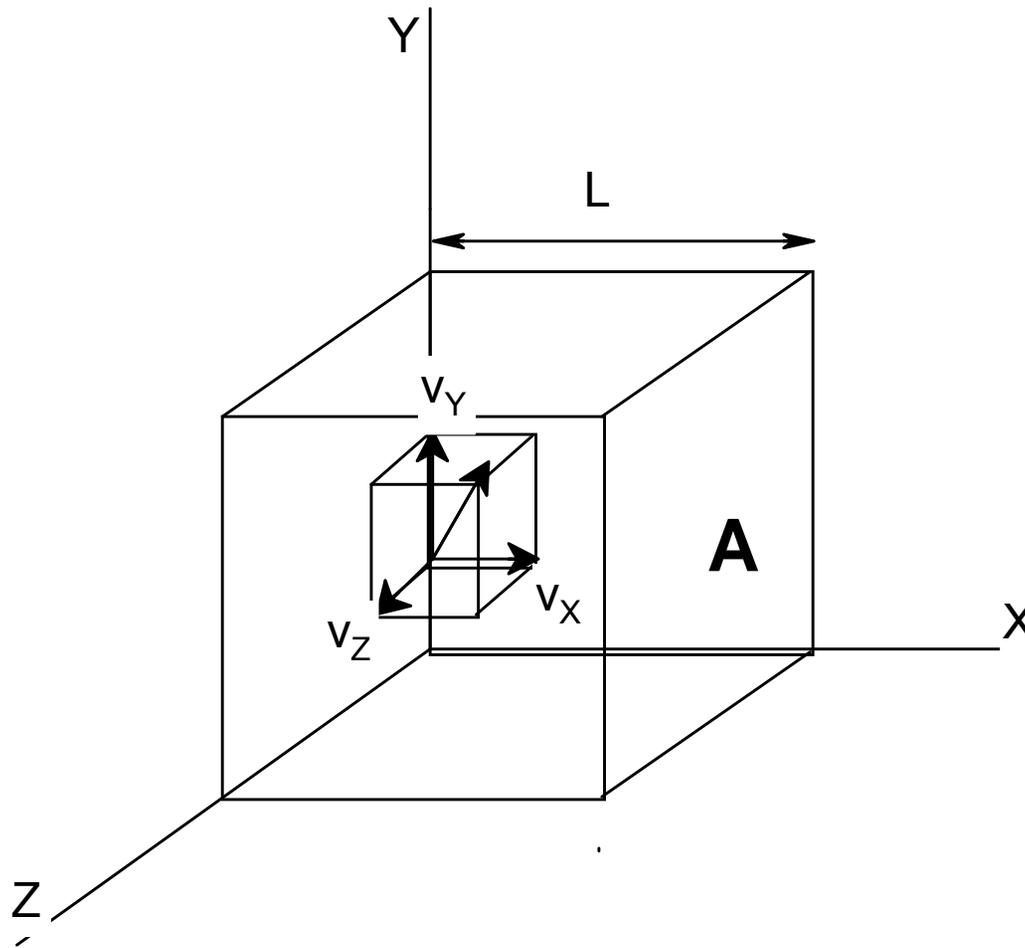
Si a V constante aumenta T del sistema, aumenta P , pero ¿cuál de todos estos factores está siendo modificado por la T ?

El aumento de temperatura aumenta la velocidad de las partículas porque aumenta la energía cinética traslacional.

Un aumento de temperatura aumenta el número de colisiones y el impulso de cada colisión.

Expresemos estas ideas de manera cuantitativa.

Calculemos la presión que ejercen N partículas de masa m contenidas en un recipiente cúbico de arista L .



$$f = m \cdot a = m \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial mv_x}{\partial t}$$

La variación de momento como consecuencia del choque es $2 mv_x$.

El cambio total en la cantidad de movimiento será entonces igual al cambio en cada choque multiplicado por el número total de choques en la unidad de tiempo.

Si la molécula se mueve a la velocidad v_x y recorre una distancia $2L$ entre choque y choque, el número total de choques en la cara A en la unidad de tiempo es $v_x/2L$.

El cambio total de momento en la unidad de tiempo será

$$\frac{2mv_x^2}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}$$

La presión es:

$$P = \frac{f}{A} = \frac{mv_x^2}{AL} = \frac{mv_x^2}{V}$$

Para calcular la presión originada por las N moléculas se debe considerar que la componente de velocidad v_x tiene valores diferentes para diferentes moléculas y se debe sumar sobre todas las moléculas

$$P = \sum \frac{mv_x^2}{V} = \frac{m}{V} \sum v_x^2$$

Como $\Sigma v_X^2 = N \overline{v_X^2}$

$$P = \frac{Nm \overline{v_X^2}}{V}$$

Como la presión es igual en todas direcciones:

$$\overline{v_X^2} = \overline{v_Y^2} = \overline{v_Z^2}$$

Ya que el valor medio de la velocidad cuadrática en cualquier dirección es:

$$\overline{v^2} = \overline{v_X^2} + \overline{v_Y^2} + \overline{v_Z^2}$$

La presión será:

$$P = \frac{mN\overline{v^2}}{3V} \quad \text{o bien} \quad PV = \frac{mN\overline{v^2}}{3}$$

Como $\frac{m\overline{v^2}}{2} = \overline{\varepsilon_c}$ y $N = nN_{AV}$

$$PV = \frac{2N\overline{\varepsilon_c}}{3} = \frac{2nN_{AV}\overline{\varepsilon_c}}{3}$$

$$E_c = N_{AV}\overline{\varepsilon_c}$$

Como $V/n=V^0$ comparando con $PV^0 = RT$

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

- **T no es más que una medida de la energía cinética media de las moléculas**

- **todos los gases ideales a la misma temperatura tienen la misma energía cinética media, lo que implica que a una misma temperatura los gases de mayor masa se mueven más despacio que los más livianos**

PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

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

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

$$\times (1/2)m$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$$

$$\overline{\varepsilon_c} = \overline{\varepsilon_x} + \overline{\varepsilon_y} + \overline{\varepsilon_z}$$

Para el mol de moléculas

$$E_c = (E_c)_x + (E_c)_y + (E_c)_z$$

- **La energía cinética asociada con cada dirección de movimiento será $(1/2) RT$ por mol de gas**
- **Estos tres movimientos, en este caso en tres direcciones mutuamente perpendiculares, son un ejemplo de lo que se conoce como grados de libertad y representan una contribución a la energía cinética total de $(1/2) RT$ por cada término cuadrático de velocidad.**
- ***La energía cinética de un mol de moléculas asociada a cada grado de libertad es $(1/2) RT$.***

CAPACIDAD CALÓRICA A VOLUMEN CONSTANTE

La capacidad calórica molar a volumen constante (C_V), se define como la cantidad de calor que hay que entregar a un mol de sustancia, a volumen constante, para aumentar su temperatura en 1 grado

C_V también puede ser definida como la cantidad de energía que debe acumular un sistema para que su temperatura aumente en 1 grado.

$$C_V = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_V \quad \text{y en el límite} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$E = E_{tras} + E_{rot} + E_{vib}$$

$$C_V = C_{V_{tras}} + C_{V_{rot}} + C_{V_{vib}}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{tras}}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial E_{vib}}{\partial T} \right)_V$$

En general: $C_V = \sum_i (C_V)_i$

Gas	298K	500K	Gas	298K	500K
CO ₂	6,9	8,7	NO	5,1	5,3
CH ₄	6,5	9,1	N ₂ O	7,2	9,0
Ar	3,0	3,0	NO ₂	6,8	8,3
Cl ₂	6,1	6,6	N ₂ O ₄	16,5	21,1
Kr	3,0	3,0	He	3,0	3,0
N ₂	5,0	5,0	H ₂	5,0	5,0

Los gases monoatómicos sólo acumulan energía como energía traslacional

$$C_V = C_{V_{tras}} = \left(\frac{\partial E_{tras}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \frac{3}{2} RT}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 2,96 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Para los gases poliatómicos se observa que los C_V son mayores que $2,96 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, que aumentan con la temperatura y que dependen del gas considerado

$$C_V = 2,96 + C_{V_{rot}} + C_{V_{vib}} \quad \text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

El $C_{V_{rot}}$ mide cuanto aumenta la energía rotacional cuando la temperatura aumenta en un grado. Salvo a temperaturas muy bajas, por cada modo rotacional

$$E_{rot} = \frac{1}{2} RT$$

El valor de $C_{V\text{ vib}}$ depende de la separación de los niveles y de la temperatura

$kT \ll$ que la diferencia de energía entre niveles sucesivos.
En este caso $C_{V\text{ vib}}$ es cercano a cero

$kT \gg$ que la diferencia de energía entre niveles sucesivos. En este caso estamos en el límite clásico, la energía puede ser considerada como continua, aplica el principio de equipartición de la energía y la energía del mol de partículas por modo vibracional es RT . Esto es debido a que la energía vibracional de un oscilador armónico depende de dos términos cuadráticos y por lo tanto la contribución a C_V por modo es R

A temperatura intermedia el C_V vibracional depende con la temperatura, lo que explica el cambio en $C_{V\text{ Total}}$ con T observado para gases poliatómicos.

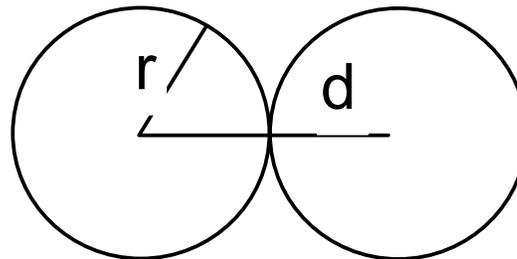
COLISIONES ENTRE MOLÉCULAS

Las colisiones entre moléculas de gas son importantes ya que

- A través de ellas la energía puede pasar de una molécula a otra y de una forma de energía a otra. Por ejemplo en una colisión se puede transformar energía cinética traslacional en vibracional y viceversa. Este pasaje de energía entre moléculas es el mecanismo por el cual un gas caliente es capaz de aumentar la energía de un gas frío con el que se mezcla.
- La colisión entre moléculas es el requisito para que pueda ocurrir una reacción química que involucre dos moléculas

el número de colisiones por unidad de tiempo por unidad de volumen, Z , va a depender de:

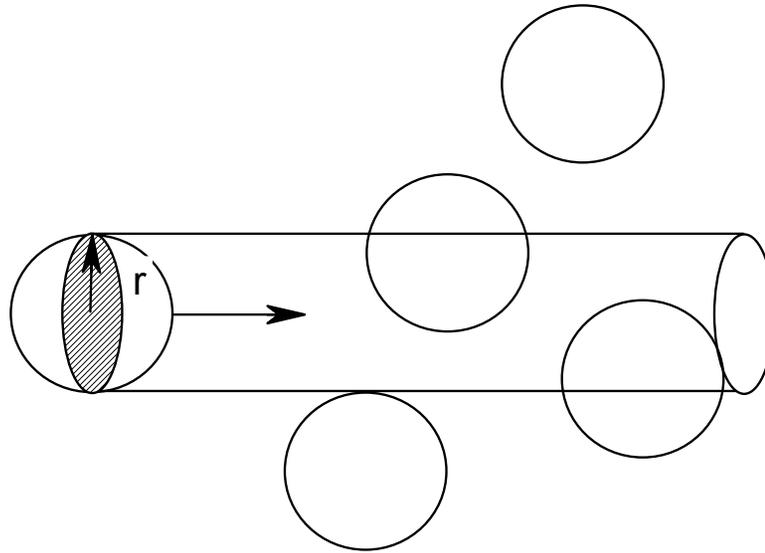
- La concentración de moléculas, a mayor concentración mayor Z .
- La velocidad con que se mueven, a mayor velocidad mayor Z .
- Del tamaño de las moléculas, a mayor tamaño mayor Z .



El tamaño de las moléculas se expresa generalmente en términos de su sección de colisión (σ), definida por πd^2 , donde d es el diámetro de colisión

Para calcular el número de colisiones se puede calcular cuantas veces choca en la unidad de tiempo una molécula que se mueve con velocidad v_i suponiendo que el resto de las moléculas son iguales y están quietas

$$V_{barr} = \pi r^2 v_i \quad \text{Donde } r \text{ es el radio molecular}$$



la molécula choca con todas aquellas moléculas que tienen su centro dentro de un volumen dado por:

$$v_i \pi (2r)^2 = v_i \pi d^2 \quad \text{Donde } d \text{ es el diámetro de la molécula}$$

El número de colisiones de la molécula i en la unidad de tiempo, z_i , será por tanto:

$$z_i = \frac{N}{V} \pi d^2 v_i \quad \text{donde } N \text{ es el número total de moléculas en el volumen } V$$

El total de colisiones en el volumen considerado Z_V puede ser obtenido sumando esta expresión sobre todas las moléculas

$$Z_V = \frac{1}{2} \sum_i z_i = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \pi d^2 \sum_i v_i = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \pi d^2 N \bar{v}$$

El número total de colisiones por unidad de volumen se puede obtener dividiendo Z_V por el volumen

$$Z = \frac{1}{2} \pi d^2 \bar{v} C^2 \quad \text{como } \bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad Z = \frac{1}{2} d^2 \left(\frac{8\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} C^2$$

¿Qué simplificaciones se introdujeron en la deducción y cómo afectan la fórmula final?

- **A pesar de las colisiones, se supuso que las moléculas se mueven linealmente y no cambian de velocidad**

- **Suponer que las otras moléculas están quietas**

Suponer que las moléculas son iguales

Si consideramos moléculas de tipo A y B y calculamos las colisiones totales entre moléculas de A con B, la fórmula anterior se debe modificar de la siguiente manera:

- i) d debe ser reemplazado por $(d_A + d_B)/2$
- ii) el factor $1/2$ no se incluye.

Las fórmulas finales para moléculas iguales y diferentes son:

$$Z = 2d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} C^2 \quad Z_{AB} = \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} C_A C_B$$

Para colisiones entre moléculas iguales, el número de colisiones que sufre una molécula A en la unidad de tiempo es

$$z_A = \frac{2Z}{C}$$

Cuando las colisiones son entre moléculas distintas, el número de moléculas B que chocan con una A en la unidad de tiempo es

$$z_{AB} = \frac{Z_{AB}}{C_A}$$

A partir de estas expresiones se puede calcular el tiempo entre colisiones:

Para colisiones entre moléculas iguales:

$$\overline{tiempo} = \frac{1}{z_A}$$

Para colisiones entre moléculas distintas:

$$\overline{tiempo} = \frac{1}{z_{AB}}$$

De manera similar, se puede calcular el camino libre medio, λ , la distancia recorrida por una molécula entre colisión y colisión. Ya que

$$\lambda = \overline{v} \cdot \overline{tiempo} = \frac{\overline{v}}{z_A}$$

COLISIONES CONTRA UNA PARED

El número de colisiones contra una pared de superficie **S** dependerá de:

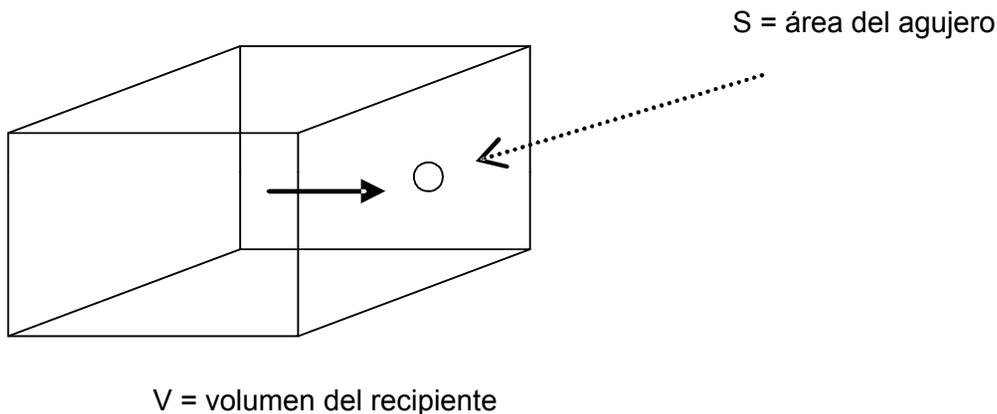
- La concentración de moléculas, a mayor número de moléculas, mayor número de colisiones
- El área de la superficie, **S**, a mayor área, mayor número de colisiones.

$$Z_S = S \overline{v_x} \frac{C}{2}$$

el factor $\frac{1}{2}$ se introduce para tomar en cuenta sólo a las moléculas que se mueven hacia la superficie

ESCAPE DE MOLÉCULAS A TRAVÉS DE UN ORIFICIO PEQUEÑO.

EFUSIÓN



la presencia del agujero no perturbará al gas y por lo tanto el número de moléculas que escapan será igual al número de colisiones contra una superficie del tamaño del orificio

Suponiendo que toda molécula que choca se escapa, la velocidad de efusión es

$$v_{\text{efusión}} = \overline{v_x} \frac{C}{2}$$

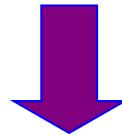
Si se tiene una mezcla de gases A y B la relación entre el número de moléculas A (N_A^0) y el número de moléculas B (N_B^0) que escapa por el orificio se obtiene fácilmente de la ecuación anterior y las expresiones para la velocidad media en una dirección para cada molécula:

$$\frac{N_A^0}{N_B^0} = \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{C_A}{C_B} \quad \text{Ley de Efusión de Graham}$$

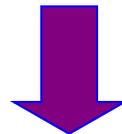
GASES REALES Y FUERZAS INTERMOLECULARES DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

Modelo de gas

Las fuerzas entre las moléculas son despreciables

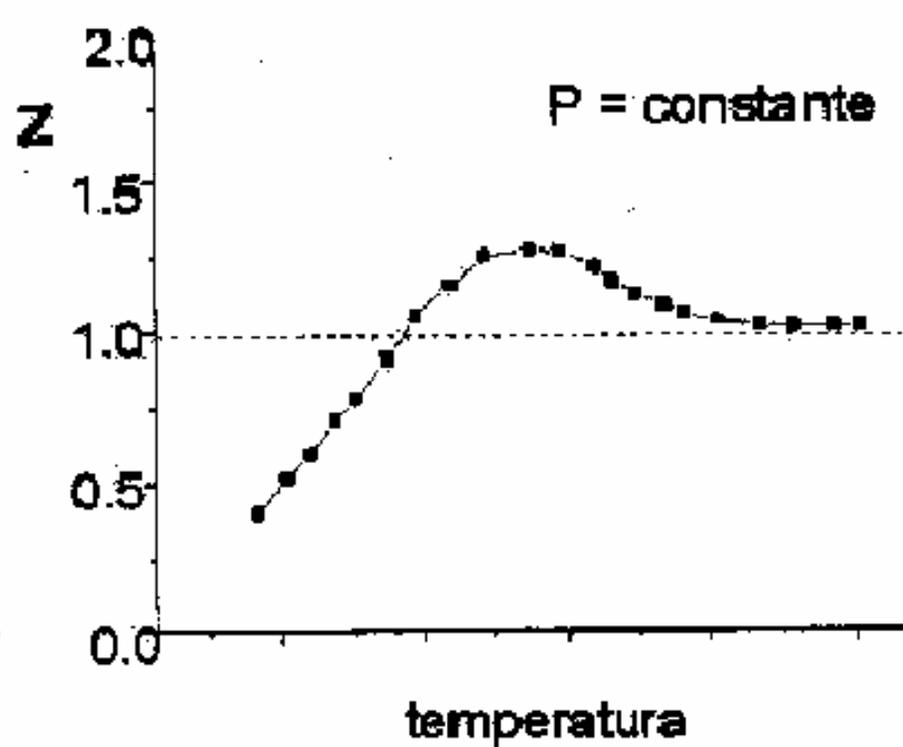
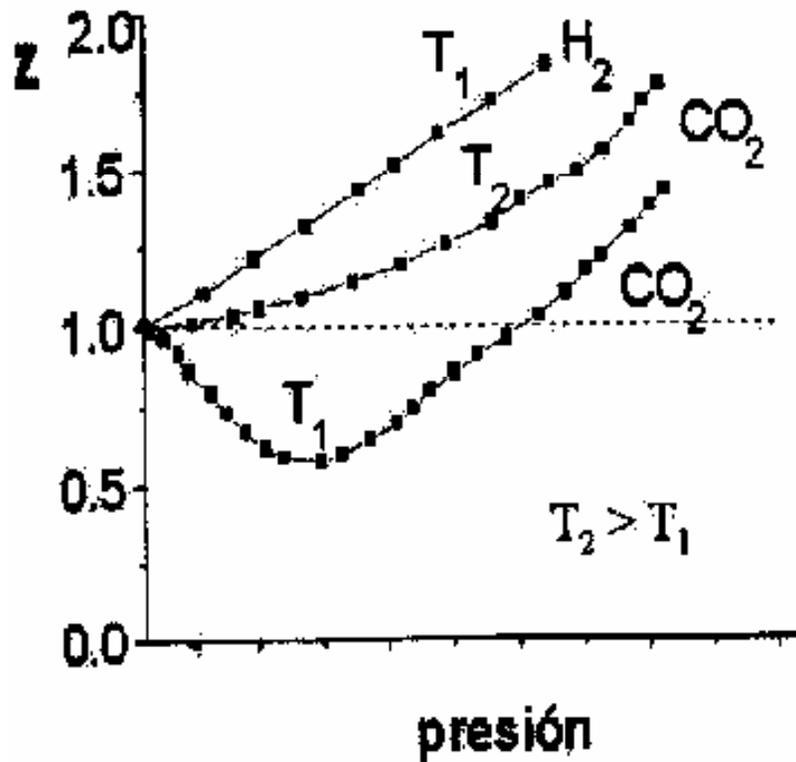


La energía potencial es independiente de la distancia entre las partículas y por tanto toma un valor constante o cero



La única forma de energía a considerar es la energía cinética

Resultados experimentales obtenidos para gases reales, expresados en las figuras en términos del parámetro Z



$Z =$ coeficiente de compresibilidad

$$Z = \frac{PV^0}{RT}$$

La figura muestra que

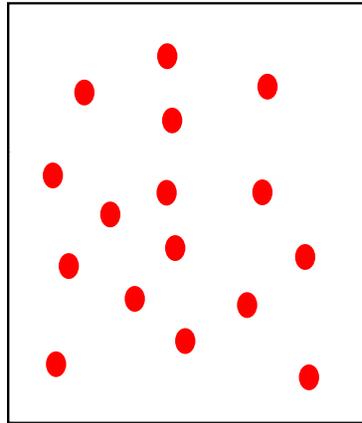
• Los gases reales sólo cumplen con la ecuación de estado del gas ideal sólo en condiciones límites, cuando $P \rightarrow 0$, a una temperatura determinada o a muy altas temperaturas si la presión es fija.

• En las mismas condiciones de P y T , diferentes gases pueden mostrar comportamientos significativamente diferentes.

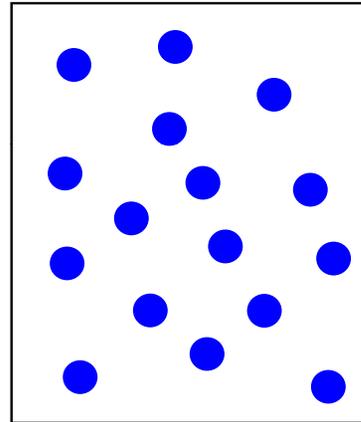
• La dependencia de Z con P , para un determinado gas depende marcadamente con la temperatura.

Cómo se podría modificar el modelo para incluir el volumen de las moléculas y las fuerzas de interacción ?

Corrección por Volumen Molecular



A



B

Las moléculas del gas A se mueven libremente en todo el volumen.

Las moléculas del gas B, sólo se mueven en el volumen que dejan libre las otras moléculas

Si se denomina b al volumen ocupado por el mol de moléculas (el covolumen), la presión del gas B será igual a la que ejercería comportándose como gas ideal, si en vez de ocupar el volumen V^0 , ocupara un volumen $V^0 - b$.

$$P(V^0 - b) = RT$$

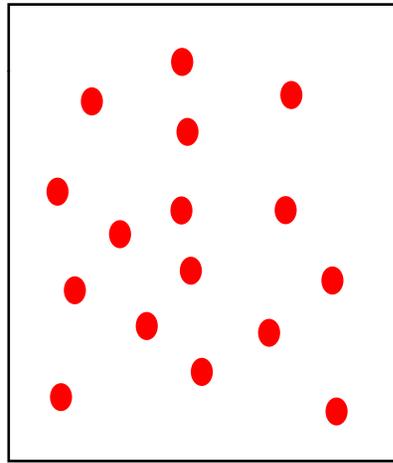
$$Z = \frac{PV^0}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

Al considerar este efecto $Z > 1$. Además, muestra que sólo se tendrá comportamiento ideal ($Z = 1$), sólo cuando la presión tiende a cero o la temperatura tiende a infinito

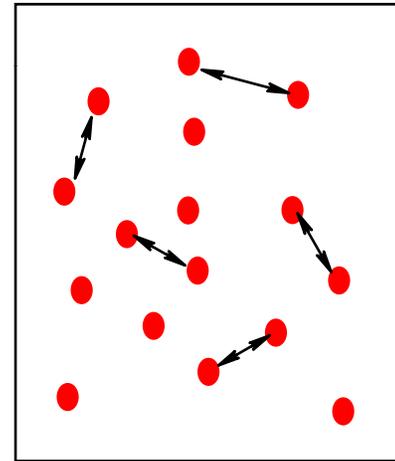
Corrección por fuerzas de atracción

Supongamos tener 1 mol de cada gas A y B, en un recipiente de volumen V a la temperatura T

Ambos gases tienen volumen despreciable y la misma masa molecular



A



B

En el gas B, las fuerzas predominantes entre las moléculas son de atracción ya que la distancia promedio es grande. Estas fuerzas hacen que la P que ejerce el gas real sea menor que si se comportara como gas ideal

Toda molécula que se desplaza hacia la superficie es “frenada” por la fuerza que ejerce sobre ella el conjunto de moléculas que deja atrás

El impacto es menor que el que ocurriría en ausencia de fuerzas de interacción. Por lo tanto la presión que ejerce el gas B, P_B , es menor que el que ejercería el gas ideal, P_i .

$$P_B < P_i = \frac{RT}{V^0}$$

$$P_B = P_i - \text{corrección}$$

¿De qué factores depende la corrección?

- De la naturaleza de la molécula
- De la frecuencia de colisiones.
- De la concentración de moléculas que frenan a la que viaja hacia la pared

Por lo tanto

$$P_B = P_i - \frac{a}{(V^0)^2}$$

a es un parámetro que depende del gas considerado

Con esto la relación entre las variables de estado queda

$$P_B + \frac{a}{(V^0)^2} = \frac{RT}{V^0} \qquad Z = \frac{PV^0}{RT} = 1 - \frac{a}{RTV^0} < 1$$

El gas se comporta como ideal sólo cuando T o V^0 tienden a infinito

En resumen

El covolumen molecular tiende a dar valores de $Z >$ que 1, mientras que el efecto de las fuerzas tiende a dar $Z < 1$

Ecuación de estado de van der Waals

$$\left(P_B + \frac{a}{(V^0)^2} \right) (V^0 - b) = RT$$

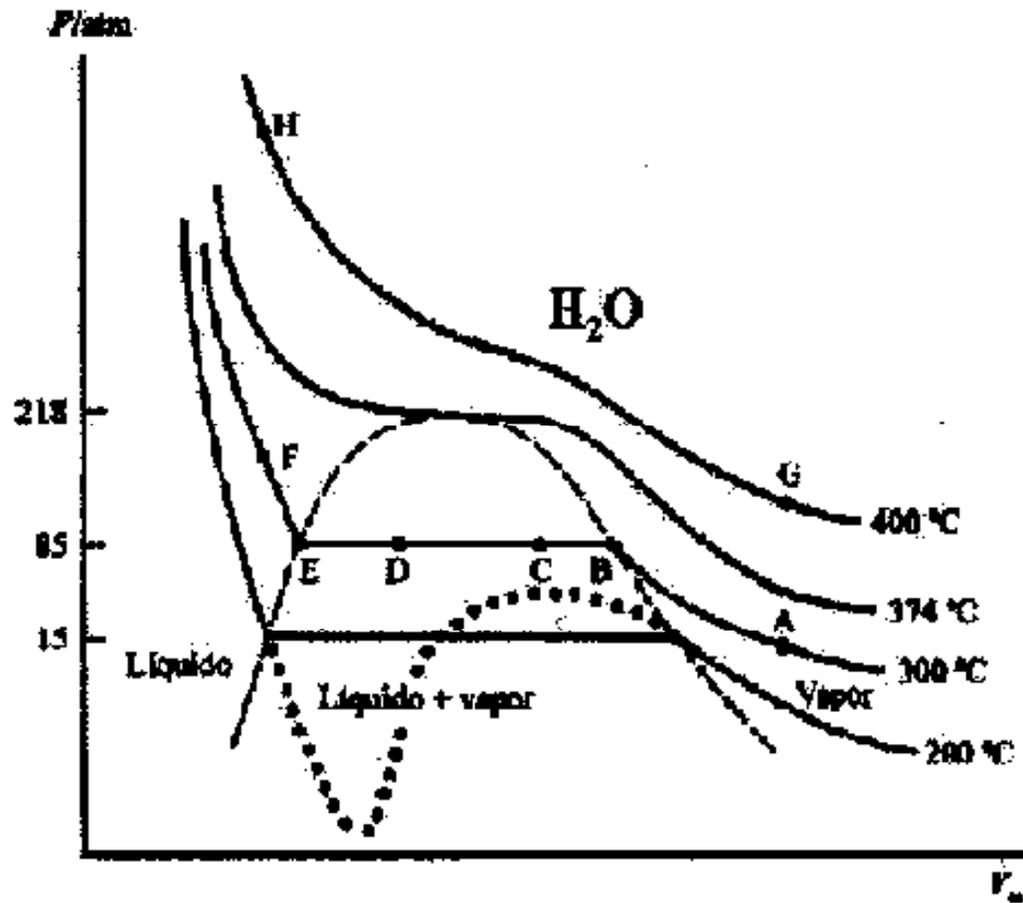
El comportamiento de un gas a una temperatura dada, dependerá de los valores de las constantes a y b

Gas	$a/L^2 \text{ atm mol}^{-2}$	$b/L \text{ mol}^{-1}$
He	0.034	0.023
H ₂	0.24	0.026
O ₂	1.36	0.032
CO ₂	3.61	0.043
H ₂ O	5.72	0.032

Los valores del covolumen b se relacionan con el “tamaño” molecular y varían relativamente poco con el gas.

Los valores de a dependen de las fuerzas entre las moléculas y varían fuertemente con el gas considerado

ISOTERMAS DE UN GAS REAL

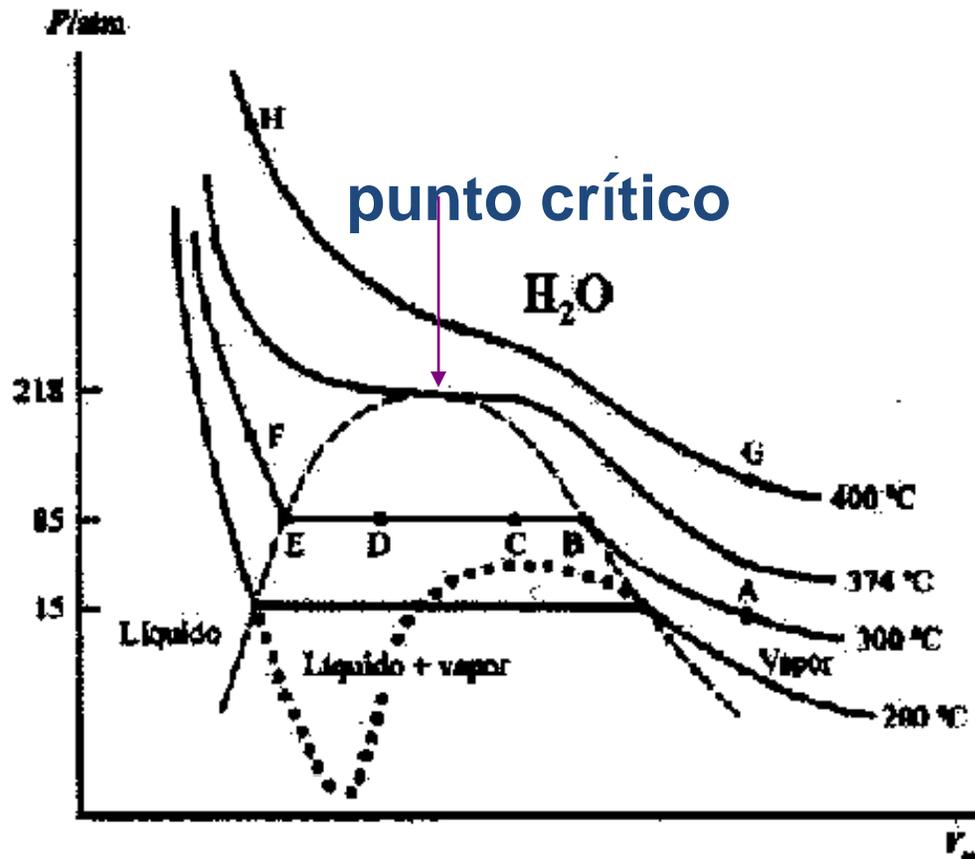


A temperaturas altas (450 °C), el agua se comporta como gas ideal

A menores temperaturas, las isoterms se apartan del comportamiento del gas ideal, pero pueden ser representadas en forma aproximadas por la ecuación de van der Waals

A temperaturas aún menores, se puede modificar el volumen sin que se produzca un cambio de presión

Para diferentes moléculas, existe un rango de temperaturas en las que se pueden mantener en equilibrio líquido y vapor



Para el agua, 374 °C es la mayor temperatura a la que se puede presentar este fenómeno

Esta temperatura, se denomina **temperatura crítica** y puede ser definida como la mayor temperatura a la que se puede tener líquido y vapor en equilibrio

La temperatura crítica, es por lo tanto, la mayor temperatura a la que el gas (vapor), puede ser licuado isotérmicamente por un aumento de presión

Gas	P_c/atm	V_c^0/cm³ mol⁻¹	T_c/K	Z_c
Ar	48	75	151	0,292
Br ₂	102	135	584	0,287
CH ₄	45,6	98,7	190,6	0.288
CO ₂	72,85	94	304	0,274
H ₂	12,8	65	33	0,305
He	2,26	57,76	5,21	0,305
N ₂	33,54	90,10	126,3	0,292
Ne	26,9	41,7	44,4	0,307
NH ₃	111,3	72,5	405,5	0,242
O ₂	50,14	78	155	0,308
H ₂ O	218	57	647	0,234

Gas	P_c/atm	V_c^0/cm³ mol⁻¹	T_c/K	Z_c
Ar	48	75	151	0,292
Br ₂	102	135	584	0,287
CH ₄	45,6	98,7	190,6	0.288
CO ₂	72,85	94	304	0,274
H ₂	12,8	65	33	0,305
He	2,26	57,76	5,21	0,305
N ₂	33,54	90,10	126,3	0,292
Ne	26,9	41,7	44,4	0,307
NH ₃	111,3	72,5	405,5	0,242
O ₂	50,14	78	155	0,308
H ₂ O	218	57	647	0,234

La ecuación de van der Waals, puede ser expresada como una ecuación de tercer orden en el Volumen V^0

$$P_B (V^0)^3 - (P_B b + RT)(V^0)^2 + aV^0 - ab = 0$$

La resolución de esta ecuación a T y P determinadas, permite estimar el volumen del gas

A $T < T_c$, y en el rango de equilibrio entre las fases, la ecuación de van der Waals, da 3 valores reales de V^0 a P y T fijas

El punto crítico coincide con la solución de la ecuación de van der Waals que da tres soluciones reales iguales

De acuerdo a esto, se pueden predecir las condiciones críticas a partir de las constantes a y b de van der Waals

$$V_c = 3 b$$

$$P_c = a/(27 b^2)$$

$$T_c = 8a/(27 R b)$$

LEY DE ESTADOS CORRESPONDIENTES

Si se definen las variables de estado reducidas como

$$P_r = P/P_c$$

$$V_r = V/V_c$$

$$T_r = T/T_c$$

Al comparar el comportamiento de distintos gases en términos de estas variables, se obtiene para ellos un mismo comportamiento, es decir, si distintos gases tiene los mismos valores de P_r y T_r , ellos tendrán un valor similar de V_r , lo que se conoce como Ley de Estados Correspondientes

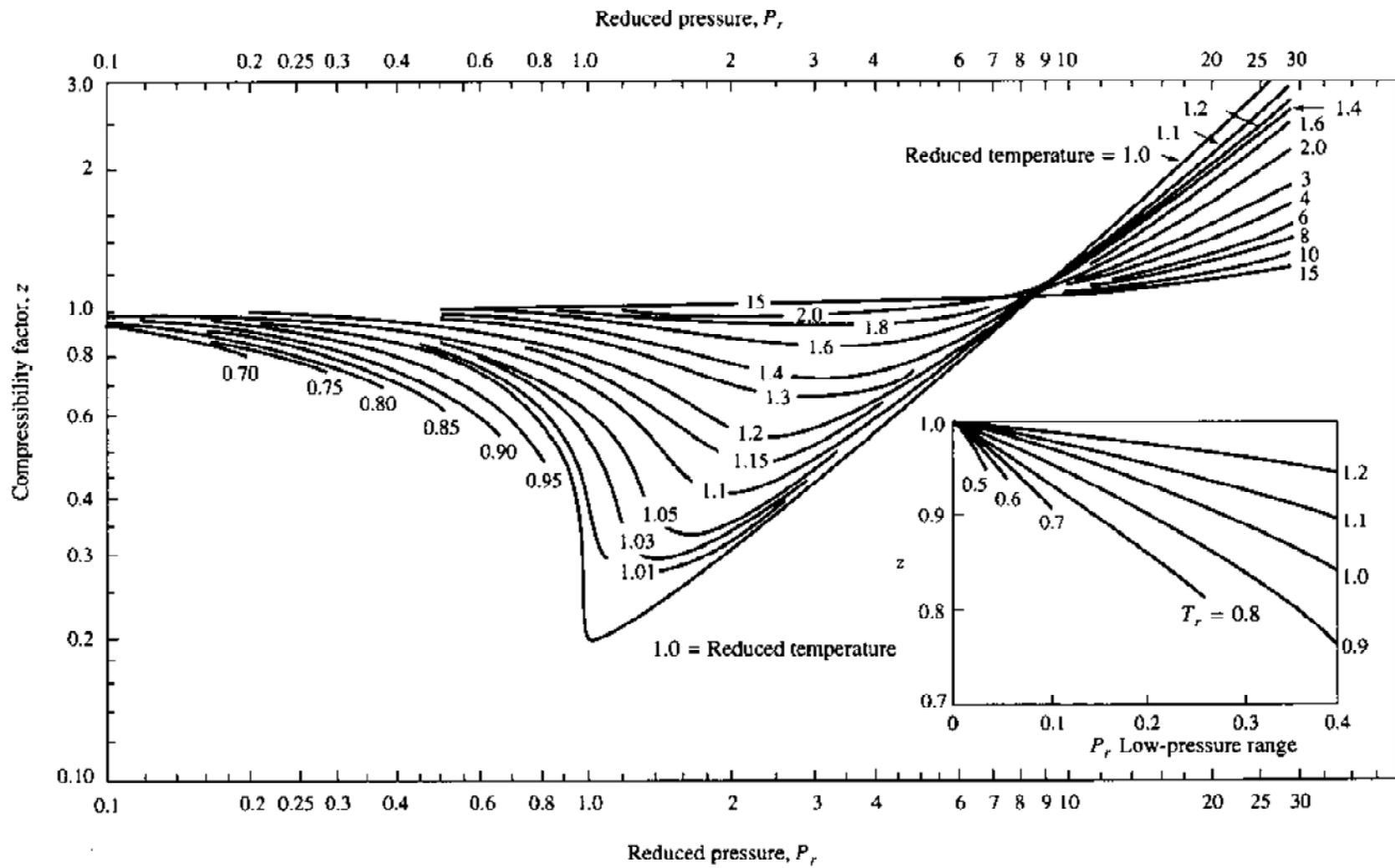


Figure 10 The law of corresponding states, $Z(T_r, P_r)$.

ECUACIÓN DE ESTADO DEL VIRIAL

Una forma de expresar la ecuación de estado de un gas real, corresponde un desarrollo en potencias de $1/V^0$

$$PV^0 = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V^0} + \frac{C(T)}{(V^0)^2} + \frac{D(T)}{(V^0)^3} + \dots \right]$$

Los coeficientes $B(T)$, $C(T)$ y $D(T)$ son sólo función de la temperatura y se determinan en forma experimental mediante medidas de P-V-T

Físicamente, los coeficientes del virial están relacionados a la energía potencial

Si se consideran sólo los dos primeros términos, la ecuación del virial se reduce a

$$PV^0 = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V^0} \right]$$

La ecuación puede ser re-escrita y aproximada a

$$V^0 = \frac{RT}{P} + B(T)$$

Relacionando esta ecuación con la ecuación de van der Waals, se puede demostrar que

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

A partir de la ecuación se puede determinar a qué a qué temperatura el segundo término de la ecuación del virial, $B(T)$, se hace cero, porque en estas condiciones el gas real se comporta como ideal

A esta temperatura se le conoce como temperatura de Boyle, T_B

A $T < T_B$, predomina la corrección por interacciones intermoleculares, $B(T) < 0$ y por lo tanto $Z < 1$.

A $T > T_B$, predomina la corrección por covolumen, $B(T) > 0$ y por lo tanto $Z > 1$

Gas	Aire	He	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	NH ₃
T_B/K		23,8	116,4	332	506	600	624	995
B	100K	-167,3	11,4	-2,0	-160			
	273K	-13,5	12,0	13,7	-10,5	-53,6	-142,0	
	373K	3,4	11,3	15,6	6,2	-21,2	-72,0	

PRINCIPIO DE CONTINUIDAD DE ESTADOS

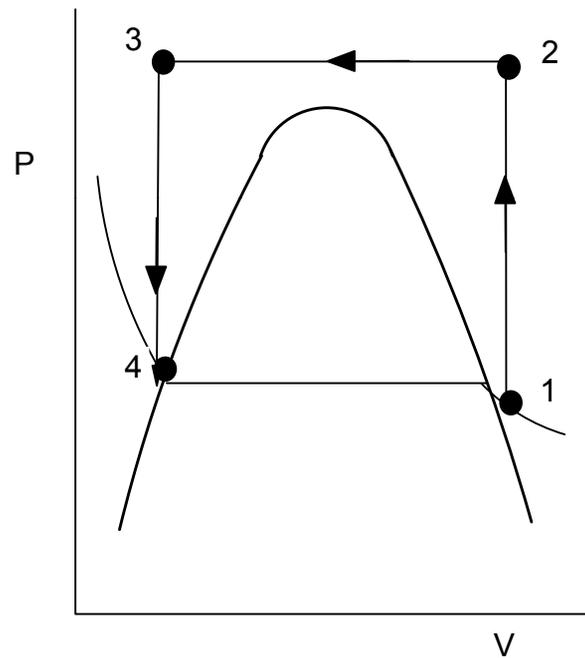
En el equilibrio líquido-vapor, la diferencia entre ambos estados es trivial

Cuando no se tienen ambas fases presentes, la diferenciación entre líquido y vapor no existe

Se puede pasar de un vapor a un líquido sin que exista un momento claro en el que se produce el cambio

Esto constituye lo que se denomina principio de continuidad de estados

Consideremos una transformación que nos lleva del *punto 1* al *punto 4* en la figura

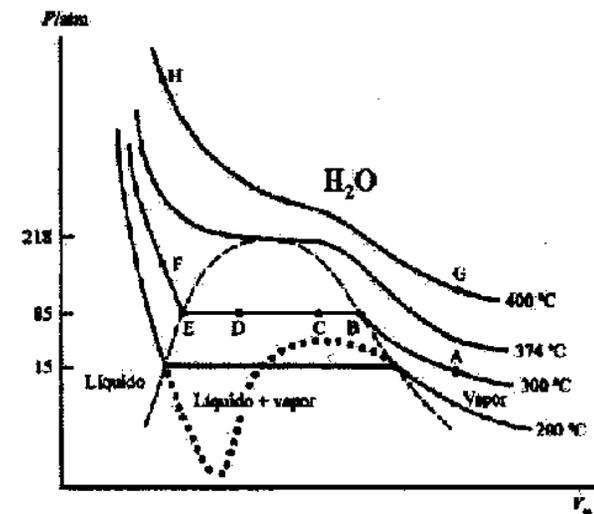
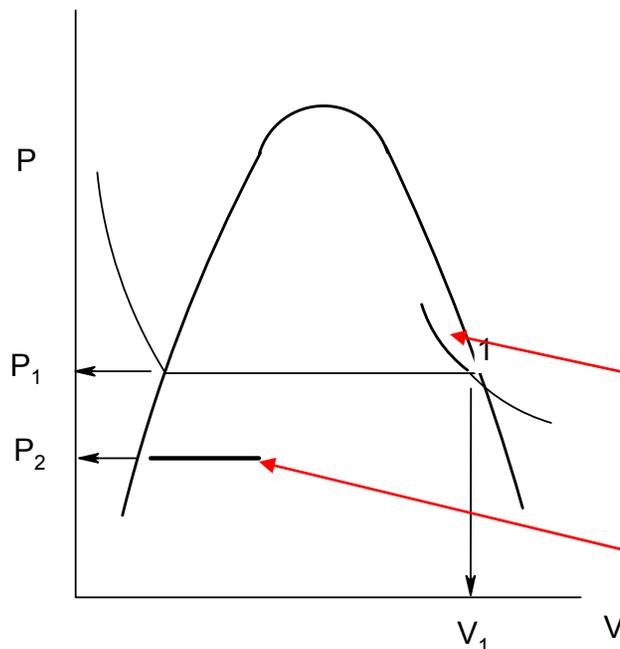


Partiendo de 1, se aumenta la T a V constante hasta 2. Luego, se enfría a P constante hasta 3 y luego se enfría a V constante hasta 4. Se pasó de vapor a líquido sin que en ningún momento se evidencie cambio de fase

CARÁCTER DINÁMICO DEL EQUILIBRIO Y ESTADOS METAESTABLES

METAESTABLES

Qué ocurre cuando se aumenta lentamente la presión a lo largo de la isoterma correspondiente a 200 °C?



Estados metaestables

vapor
sobresaturado

líquido sobrecalentado

Porqué los estados metaestables?

Se debe tener en cuenta que a nivel microscópico el equilibrio es dinámico

Un líquido en equilibrio con su vapor, a nivel macroscópico no muestra ningún cambio

A nivel microscópico, se produce un continuo pasaje de moléculas de líquido a la fase vapor y viceversa

En el equilibrio, la velocidad de ambos procesos se iguala

La velocidad de pasaje de líquido a vapor depende de

- la superficie del líquido
- de la temperatura

$$v(\text{liq} \rightarrow \text{vap}) = k_{\text{vap}} \text{Sup}$$

La velocidad del proceso inverso, dependerá de

- la superficie
- de la presión del vapor

$$v(\text{vap} \rightarrow \text{liq}) = k_{\text{cond}} \text{Sup } P$$

En el equilibrio:

$$k_{\text{vap}} \text{Sup} = k_{\text{cond}} \text{Sup } P$$

$$P_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{vap}}}{k_{\text{cond}}}$$

Se puede predecir que la presión de equilibrio:

- No depende de los volúmenes del vapor y del líquido, ni del tamaño de la superficie
- Aumentará con la temperatura

¿Cómo se pueden entender los estados metaestables?

En un estado metaestable una fase no está presente.

Si se aumenta la presión del vapor no habiendo líquido presente, la velocidad de condensación sería mayor que la de evaporación. Pero la condensación ocurre sólo sobre las gotas de líquido ya formadas. Por lo tanto hasta que aparezcan las primeras gotas, la presión del vapor podrá ser mayor que la de equilibrio.

En el momento que se forma la primera gota, el estado metaestable *desaparece* rápidamente, alcanzándose el equilibrio

FUERZAS INTERMOLECULARES

despreciando

- interacciones interpartículas
- volúmenes moleculares



Gas Ideal

•menor volumen



Gas Real

•aumento de presión,

aún menor volumen, a
temperaturas menores que la
temperatura crítica



Líquido

El estado líquido es como aquel que correspondería a un gas en la región de los volúmenes pequeños y las fuerzas intermoleculares grandes

Cuanto mayor el calor de vaporización, mayores las fuerzas de interacción entre las moléculas

El parámetro a , de van der Waals se asocia a las fuerzas de interacción entre las moléculas.

En resumen:

- Una manifestación macroscópica de las fuerzas entre las moléculas es el calor de vaporización de un líquido**
- Un parámetro que permite describir en base a un modelo el comportamiento de un gas en el que operan fuerzas intermoleculares es la constante a de van der Waals**

•Calor de vaporización



dependen de la naturaleza de las moléculas

•a

•¿Porqué las fuerzas entre moléculas dependen de la naturaleza de éstas?

•¿Cuál es el origen de estas fuerzas?

interacciones entre moléculas (energía potencial)



fuerzas intermoleculares de atracción

fuerzas intermoleculares de repulsión

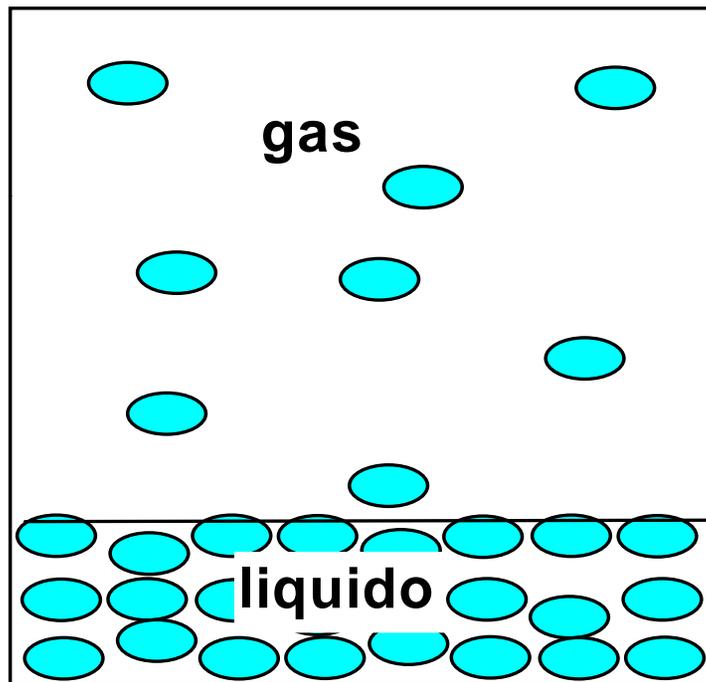


tipo de moléculas

distancias que las separan

un mol de agua líquida a 100 °C y 1 atm ocupa un volumen de 18,2 mL

en equilibrio con su vapor

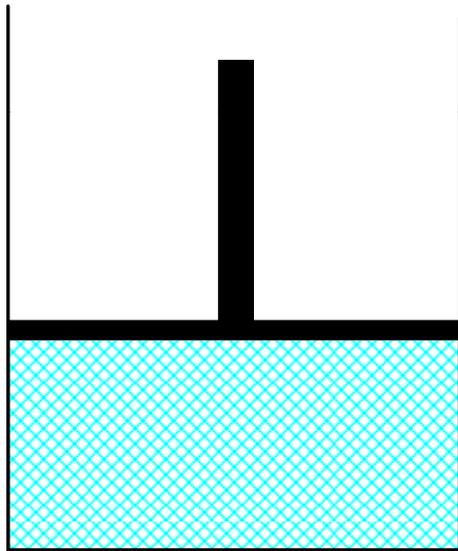


← 0,033 moles de agua / litro

← 55 moles de agua / litro

Entre las moléculas de agua líquida operan fuerzas de atracción

Agua líquida dentro de un cilindro provisto de un pistón



se necesitan presiones muy grandes para modificar significativamente el volumen del agua líquida

Las moléculas de agua ya no tienden a acercarse

Entre ellas operan fuerzas de repulsión.

El volumen que ocupa, en promedio, una molécula de agua ($V_{\text{molar}}/N_{\text{Av}}$) depende por lo tanto del balance entre las fuerzas de repulsión y atracción

El volumen puede ser modificado por:

- **La presión externa que comprime las moléculas**
- **La agitación térmica**

debemos aceptar que existen

fuerzas atractivas que prevalecen a distancias grandes

fuerzas repulsivas importantes a distancias cortas.

el origen de estas fuerzas debería ser

eléctrico

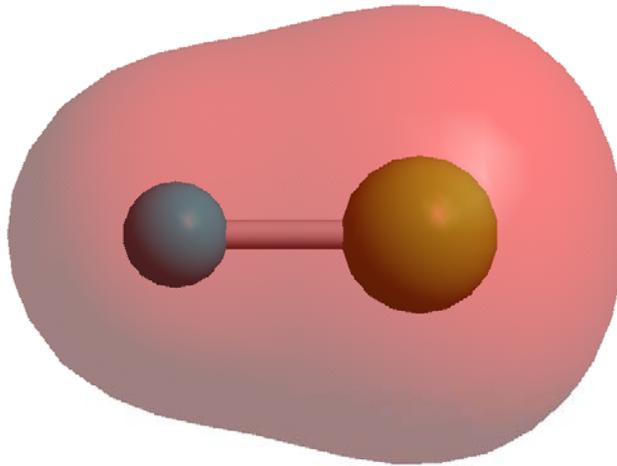
gravitacional



Fuerzas de tipo eléctrico

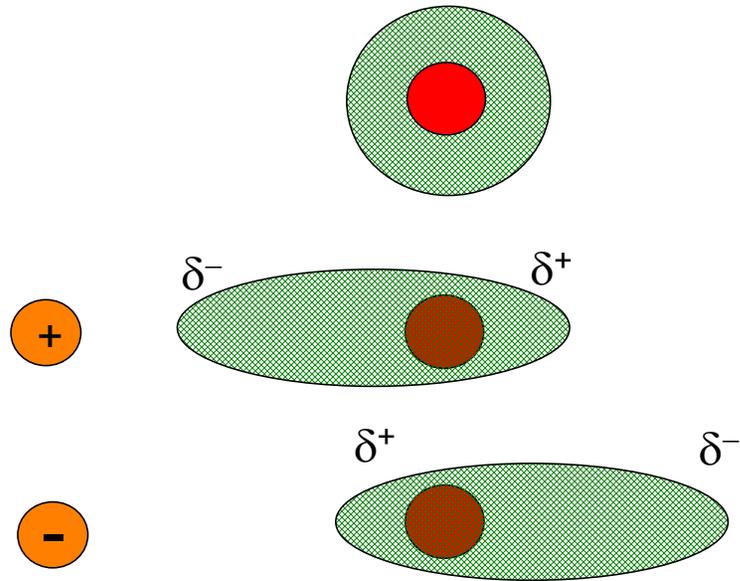
Podemos clasificar a las partículas como

- Iones (partículas con carga neta)
- Dipolos, Partículas sin carga neta, pero con distribución espacial de las cargas positivas y negativas lo que genera un momento dipolar permanente



Todas las partículas, incluidas aquellas que no tienen momento dipolar permanente, se atraen unas con otras, por lo cual el estado líquido puede ser alcanzado aún por los gases nobles

He no tiene momento dipolar permanente
nube electrónica de simetría esférica



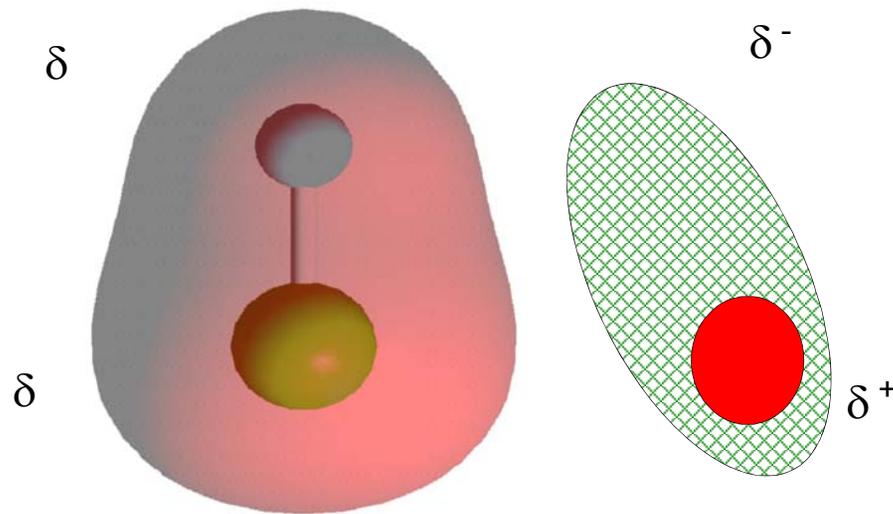
En presencia de un ión positivo, la nube electrónica se deforma

El He adquiere un momento dipolar inducido

Los electrones del He tienen mayor probabilidad de ocupar regiones del espacio en las cercanías del ión positivo

Las fuerzas generadas por la inducción del dipolo, son siempre atractivas

La inducción de dipolos, también puede ser promovida por moléculas sin carga pero con momento dipolar permanente



Distribución de cargas en un dipolo permanente y un átomo de He

La inducción de dipolos por deformación de nubes electrónicas es un fenómeno general y también opera cuando se enfrentan dos dipolos permanentes

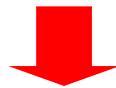
Un momento dipolar inducido, también se origina cuando se acercan dos átomos o moléculas sin momento dipolar permanente (dos átomos de He) originando siempre una fuerza de atracción

En un instante de tiempo t

El electrón estará localizado en un punto del espacio



momento dipolar instantáneo



induce un momento dipolar en un átomo vecino

se genera una fuerza de atracción

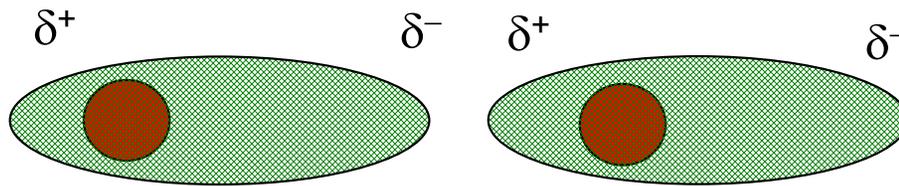
dipolo inducido-dipolo inducido

Este tipo de fuerza de atracción es sólo consecuencia de la existencia de orbitales donde se localizan los electrones y es común a toda la materia.

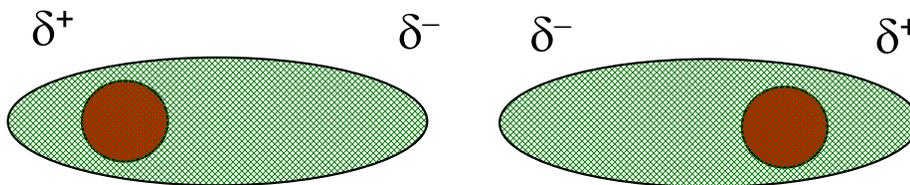
Se conocen como *Fuerzas de Dispersión de London*.

En términos de orbitales, se puede decir que las distribuciones espaciales electrónicas atractivas son más probables que las repulsivas

He en presencia de He



interacción atractiva
altamente probable



interacción repulsiva
altamente improbable

Fuerzas derivadas de la presencia de iones

ión-ión, obedecen la Ley de Coulomb:

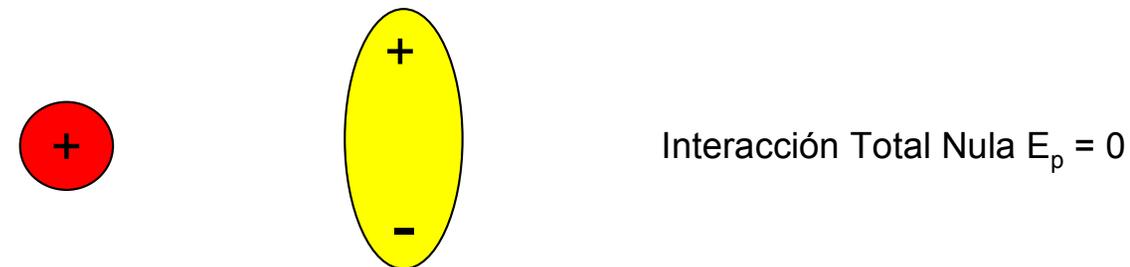
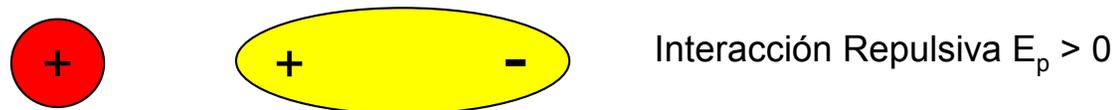
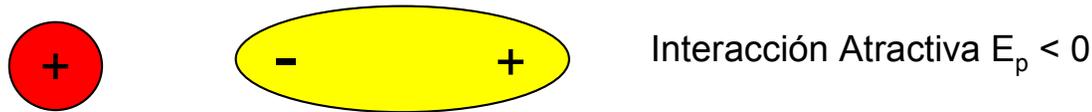
$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon d^2} \quad f = \frac{\partial E}{\partial d} \quad E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon d}$$

**son importantes aún a distancias relativamente grandes
y por lo tanto se denominan *fuerzas de largo alcance***

•ión-dipolo

Las fuerzas ión-dipolo dependen de la carga del ión y de la magnitud del dipolo

Un electrón separado 1 cm de una carga positiva unitaria corresponde a un μ de 4,8 Debyes



**tienen
dependencia
orientacional**

Si se tiene un conjunto de iones y dipolos la interacción neta resultante dependerá de la distribución de orientaciones.

La magnitud de la interacción dependerá de las distancias y de la agitación térmica que tiende a favorecer una distribución de orientaciones al azar.

En solución diluida y/o a T altas, se compensarán las interacciones atractivas con las repulsivas, la fuerza neta será nula y las interacciones no modificarán significativamente la energía del sistema

A distancias menores o bajas temperaturas, los dipolos tenderán a ordenarse en torno a los iones, se favorecen las interacciones atractivas y las orientaciones de menor energía potencial

Las fuerzas ión-dipolo inducido dependen en un solvente

de la distancia de la carga del ión

de la capacidad de la molécula neutra de polarizar su nube electrónica

tamaño de la nube electrónica



número de electrones presentes

Molécula	Polarizabilidad/A ³
He	0,2
Hg	57
Benceno	10
Naftaleno	16,5
Antraceno	25,4

energía potencial entre un ión y una molécula con momento dipolar inducido por el ión

$$E = -\frac{Z^2 e^2 \alpha}{8\pi\epsilon d^4}$$

Z carga del ión
 α polarizabilidad de la molécula
 d distancia

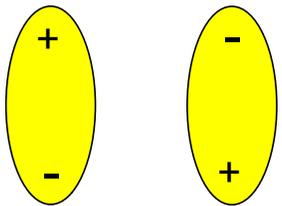
$$f = \frac{Z^2 e^2 \alpha}{2\pi\epsilon d^5}$$

la fuerza disminuye rápidamente con la distancia y opera sólo cuando el ión y la molécula se encuentran muy cerca (*fuerzas de corto alcance*)

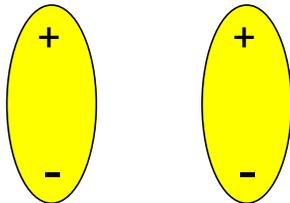
el dipolo se induce siempre con la orientación atractiva, no se requiere de una orientación particular de la molécula respecto del ión y por lo tanto son independientes de la temperatura

Fuerzas entre Dipolos Permanentes

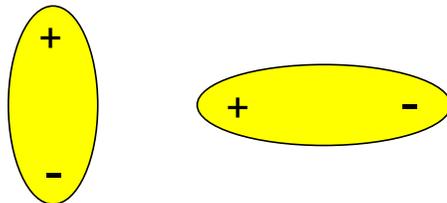
La magnitud de estas fuerzas está determinada por la magnitud del momento dipolar, la distancia y la orientación relativa de los dipolos



Interacción Atractiva $E_p < 0$



Interacción Repulsiva $E_p > 0$



Interacción Total Nula $E_p = 0$

este tipo de fuerzas depende directamente de la magnitud del momento dipolar, e inversamente con la séptima potencia de la distancia y con la temperatura

Interacción media entre dos dipolos A y B a la distancia d

$$E_p = -\left(\frac{2}{3kT}\right)\left(\frac{\mu_A\mu_B}{4\pi\epsilon}\right)^2 \frac{1}{d^6}$$

Fuerzas entre Dipolos Permanentes y Dipolos Inducidos

$$E_p = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{1}{d^6}$$

α es la polarizabilidad de la molécula y μ el momento dipolar del dipolo. Como no requiere orientación de la molécula en que se induce el dipolo, estas fuerzas no dependen o dependen muy levemente con la temperatura

Fuerzas entre Dipolos Inducidos. La Fuerza de Dispersión de London

Esta fuerza depende de las polarizabilidades de las moléculas y como la magnitud de los dipolos inducidos y la fuerza entre ellos depende de la distancia y del medio, las fuerzas dependen con el inverso de la distancia a la séptima y con el inverso del cuadrado de la constante dieléctrica.

$$E_p = -\frac{3}{2} \left(\frac{h\nu_A \nu_B}{\nu_A + \nu_B} \right) \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon)^4} \frac{1}{d^6}$$

ν_A y ν_B son parámetros de la molécula, aproximadamente igual a la frecuencia de su primera transición electrónica permitida

Las fuerzas que dependen con d^7 (E_p depende con d^6) debidas a las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido son también denominadas fuerzas de van der Waals y son las responsables de las energías asociadas a la orientación, inducción y dispersión

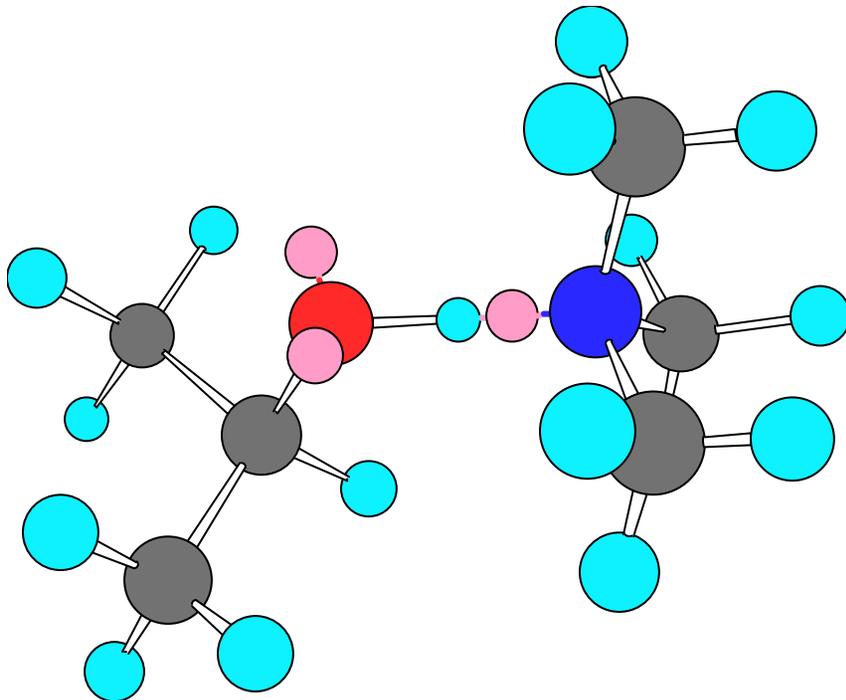
Molécula	μ /Debye	$E_{\text{Orientacional}}$	$E_{\text{Inducción}}$	$E_{\text{Dispersión}}$	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{Kcal mol}^{-1}$
		(int. dipolo-dipolo)	Int. dipolo-dipolo inducido	Int. dipolo inducido-dipolo inducido	
CCl_4	0	0	0	116	7.14
CO	0.12	0.00021	0.0037	4,6	1.44
HBr	0.78	0,39	0,28	15	4.21
HCl	1.03	1,2	0,36	7,8	3.86
NH_3	1.47	5,2	0,63	5,6	5.58
H_2O	1.84	11,9	0,65	2,6	9.42
Ciclohexano	0	0	0	124	

Energías en 10^{-15} erg molécula $^{-1}$

Enlace de Hidrógeno

Este tipo de unión es intermedia entre las fuerzas de tipo físico y las fuerzas de tipo químico (enlaces) que resultan de la distribución de electrones en orbitales moleculares

unión entre isopropanol y trimetilamina



se asemeja a un enlace de tipo químico aunque las energías son menores y las distancias entre los átomos son mayores

para el isopropanol, la distancia de enlace O-H es aproximadamente 0,99 Å, mientras que la distancia del enlace de hidrógeno N-H es de alrededor de 2,7 Å

Toda vez que exista formación de enlaces de hidrógeno, este es el principal responsable de la energía potencial de interacción total y por lo tanto del calor de vaporización del compuesto. El alto calor de vaporización del agua (y de algunos alcoholes) es consecuencia de este tipo de unión

Fuerzas de Repulsión

Se originan debido a la repulsión electrostática de las nubes electrónicas de dos moléculas o átomos ubicados a distancias pequeñas

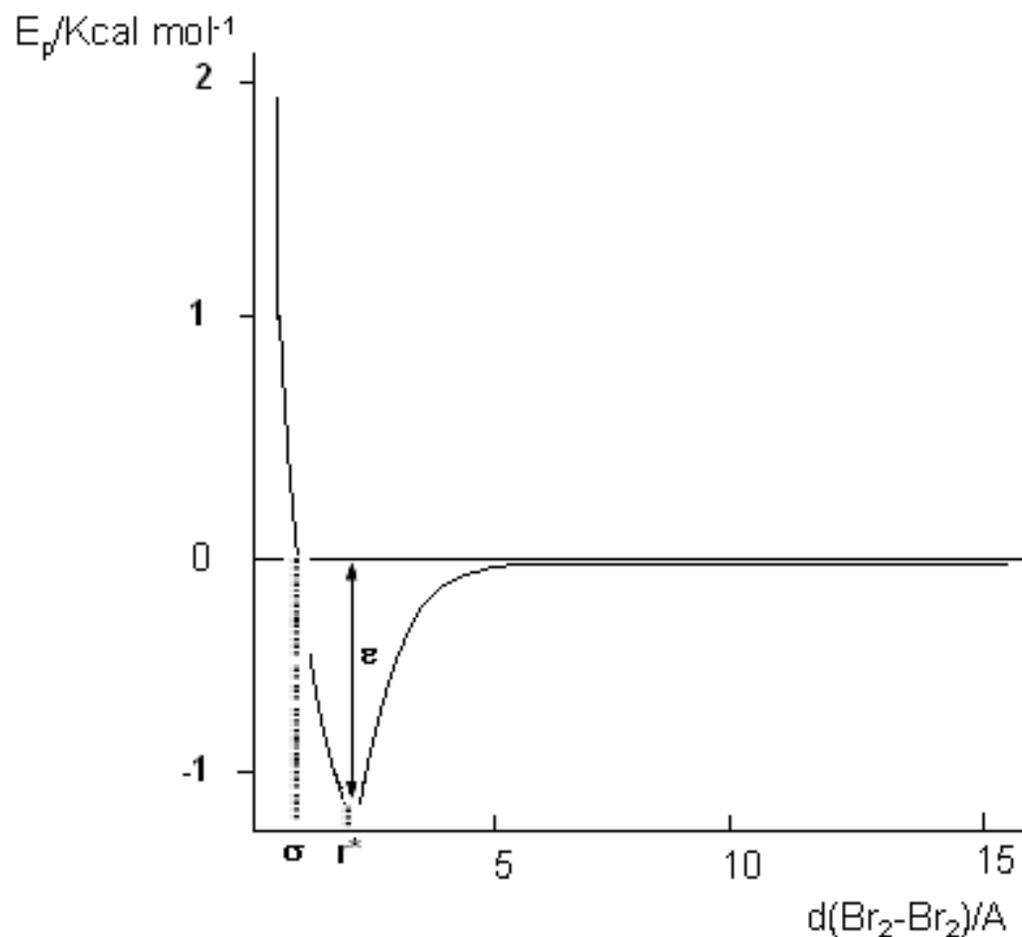
Se ha sugerido que dependen con el inverso de d^{13}

$$**F = -\frac{cte}{d^{13}} \quad E = \frac{cte'}{d^{12}}** \quad \text{son fuerzas de muy corto alcance}$$

Considerando las contribuciones atractivas y repulsivas, la energía potencial de interacción entre un par de moléculas se puede escribir como

$$**E_p = -\frac{A}{d^6} + \frac{B}{d^{12}}**$$

La expresión para la energía potencial es más instructiva cuando se escribe en términos de parámetros naturales, ϵ , la profundidad en el fondo del pozo y r^* , la separación entre las moléculas en el mínimo de energía



Cuando $d = r^*$, $E_p = \varepsilon$

En el mínimo $(\partial E_p / \partial d) = 0$, de donde

$$B = \frac{A}{2} (r^*)^6$$

de la condición $E_p = \varepsilon$, se encuentra que $A = 2\varepsilon (r^*)^6$

Combinando las ecuaciones $E_p = -\varepsilon \left[2 \left(\frac{r^*}{d} \right)^6 - \left(\frac{r^*}{d} \right)^{12} \right]$

Ya que a la distancia igual al diámetro de colisión, σ , la energía de interacción es igual a 0, también se encuentra que $r^* = 2^{1/6} \sigma$

y por lo tanto $E_p = -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} \right]$

ϵ , puede ser evaluado en forma teórica o experimental y σ , se estima de medidas de viscosidad de los gases o del segundo coeficiente del virial

Esta ecuación que incluye ambos tipos de fuerza, atractivas y repulsivas, se denomina potencial de Lenard-Jones

Ya que $\sigma = d$ para $E_p = 0$, σ representa el mayor acercamiento entre dos moléculas que inicialmente se mueven con una mínima energía cinética relativa

La alta dependencia de parte repulsiva de la curva con la distancia, implica que la distancia a la que pueden acercarse dos moléculas que chocan antes de rebotar, es prácticamente independiente de la energía cinética relativa que tienen cuando están alejadas.

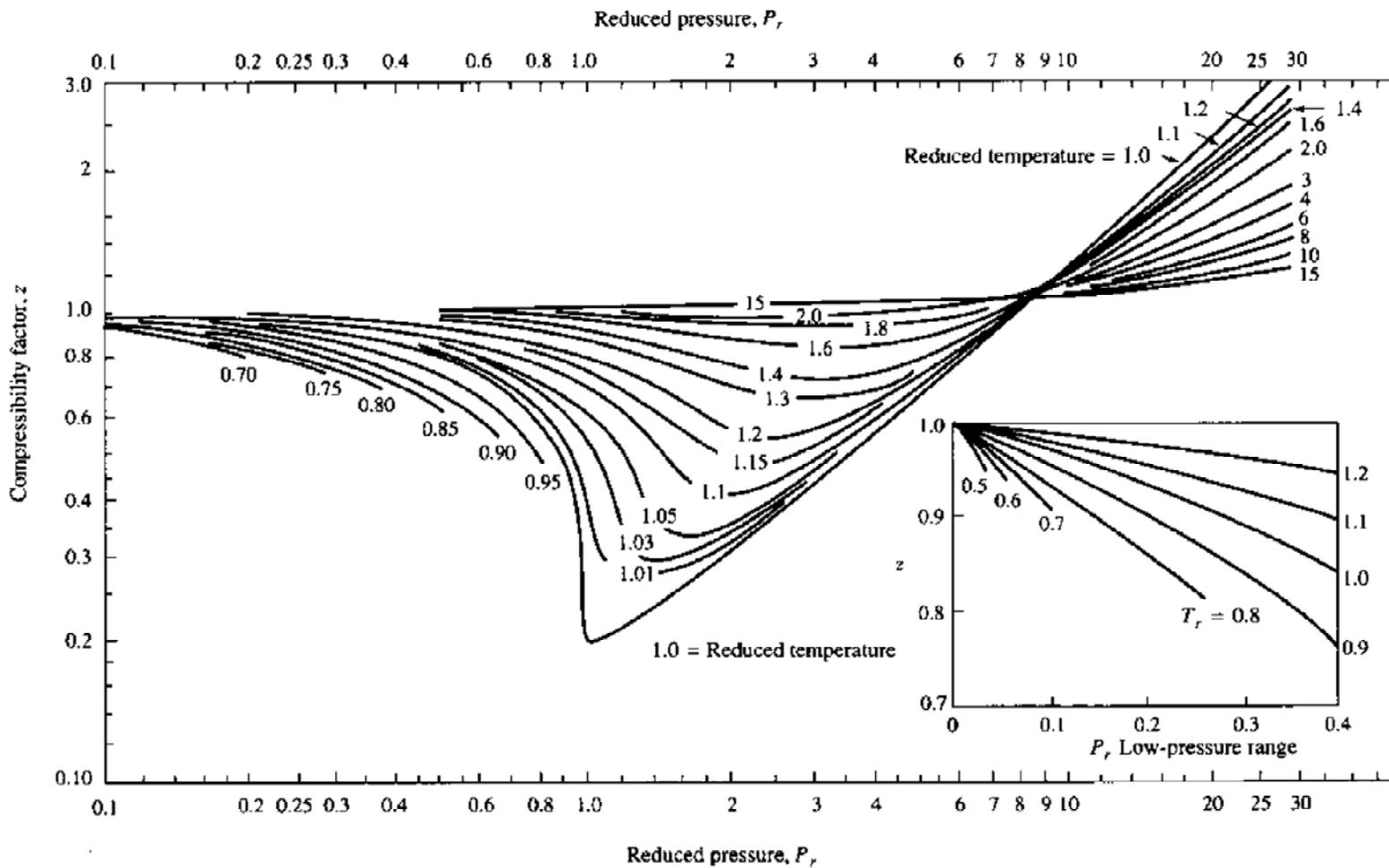


Figure 10 The law of corresponding states, $Z(T_r, P_r)$.