

# Instituto Politécnico

Universidad Nacional de Rosario Universidad Nacional de

## Gases Ideales y Sustancias Reales

4<sup>o</sup> Año

**Física**

Masterización: RECURSOS PEDAGÓGICOS

Cód. 7404-25

Autores  
Evaneglista, Ignacio  
Roldán, Gabriel



Dpto. de Física



## Capítulo 5

# Gases Ideales y Sustancias Reales

### 5.1. Introducción: Ecuaciones de estado

En Termodinámica existen distintas magnitudes físicas macroscópicas que caracterizan el *estado* de un sistema en equilibrio, llamadas **variables de estado**. Ejemplo de ellas son el volumen, la presión, la temperatura, la cantidad de materia, la energía interna, etc. Estas diferentes variables no son independientes. Por ejemplo, es posible fijar arbitrariamente el volumen y la presión de una cierta masa de fluido, pero entonces la temperatura y la energía interna quedarán fijadas unívocamente. Es posible elegir entonces variables de estado tal que sus valores determinan unívocamente el estado del sistema. Por ejemplo, existe entonces una relación entre volumen, masa, presión y temperatura; tres cualesquiera de estas cantidades pueden considerarse como variables independientes, y la cuarta es función de las anteriores. Esta relación se denomina **ecuación de estado**.

Aunque sin título, se ha estudiado una casi-ecuación de estado en el capítulo de Temperatura y Dilatación, donde se relacionaba el volumen de un material sólido o líquido con la temperatura a partir de un coeficiente de la manera:

$$V = V_0[1 + \beta(T - T_0)]$$

Donde un aumento en la temperatura se traduce en un aumento de volumen. Recordemos también que  $\beta$  es el cambio de fraccionario de volumen  $\Delta V/V_0$  por un cambio unitario de temperatura. Se podría agregar un término que contemple un cambio de volumen a partir de un cambio en la presión del material de la manera:

$$V = V_0[1 + \beta(T - T_0) - k(p - p_0)]$$

donde  $k$  sería el cambio fraccionario de volumen  $\frac{\Delta V}{V_0}$  por un cambio unitario de presión. Dicho coeficiente se conoce como “compresibilidad” del material. Observemos que el nuevo término tiene un signo negativo ya que experimentalmente se observa que un aumento en la presión causa una disminución del volumen. Logramos entonces formular una ecuación de estado para sólidos y líquidos que relaciona las variables de estado: presión, volumen y temperatura.

En algunos casos la relación entre las variables de estado no es tan sencilla para expresarla con una ecuación (de estado). Aún así es posible utilizar gráficas o tablas

### Física IV

para observar el comportamiento de las mismas. En este cuadernillo abordaremos algunas ecuaciones de estado de gases y algunas soluciones gráficas para sólidos y líquidos.

## 5.2. Gases Ideales

El comportamiento de los gases puede ser muy complicado a medida que se hacen variar algunos parámetros externos como el volumen, la temperatura u otros. Sin embargo, si el gas se mantiene a una presión muy baja (o densidad baja), la ecuación de estado es muy simple y se encuentra experimentalmente. Tal gas de densidad baja se conoce como un **gas ideal**. En realidad, un gas ideal no existe. Sin embargo, el concepto de un gas ideal es muy útil porque los gases reales a bajas presiones se comportan como los gases ideales.

### 5.2.1. Leyes Experimentales de los Gases Ideales

Como se describió anteriormente, las sustancias se caracterizan por las llamadas variables de estado que se encuentran relacionadas a partir de ecuaciones de estado. Casi desde el comienzo del estudio de los gases, se supo que la presión, el volumen y la temperatura eran las variables de estado que estaban relacionadas entre sí, pero no se sabía de que forma. Luego de mucho tiempo de trabajo los resultados dieron sus frutos y hoy en día se pueden resumir en tres relaciones de estado fundamentales para el desarrollo de los gases ideales. Vale la pena aclarar que estas relaciones, a pesar de obtenerse de manera experimental, se realizaron con gases que cumplían las hipótesis del modelo de gas ideal.

### Ley de Boyle-Mariotte

La ley de Boyle-Mariotte fue históricamente la primera ley de gases ideales, formulada de manera independientemente por el físico y químico francés Edme Mariotte en 1676 y por el filósofo natural, químico, físico e inventor irlandés Robert Boyle en 1662; debido a esto su nombre compuesto.

Dicha ley dice que para una temperatura fija, el producto de la presión por el volumen permanece constante en todo momento:

$$p = \frac{cte}{V} \quad (5.1)$$

En el gráfico se muestran tres curvas en un diagrama  $pV$  (presión-volumen), cada una de ellas correspondiente a una temperatura  $T$  distinta. Por tratarse de evoluciones a temperatura constante, estas curvas se llaman **isotermas**.

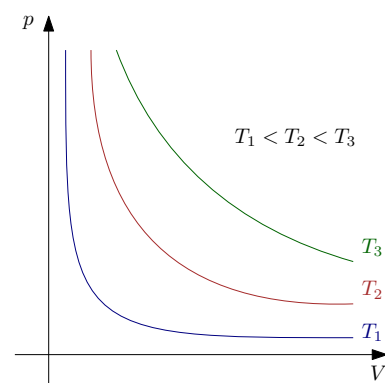


Figura 5.1: Curvas isotermas.



## Ley de Gay-Lussac

Louis Joseph Gay-Lussac, físico y químico francés, formuló esta ley en 1802. Esta propone que si lo que se mantiene constante es el volumen, la presión resulta una función lineal de la temperatura:

$$p = cte T \quad (5.2)$$

En el gráfico se muestran tres curvas en un diagrama pT (presión-temperatura), cada una de ellas correspondiente a un volumen  $V$  distinto. Por tratarse de evoluciones a volumen constante, estas curvas se llaman **isocoras**. Este gráfico resultó de vital importancia a la hora de comprender la temperatura absoluta que se abordará mas adelante, ya que todas las curvas intersecan al eje de temperatura en  $-273^{\circ}\text{C}$ .

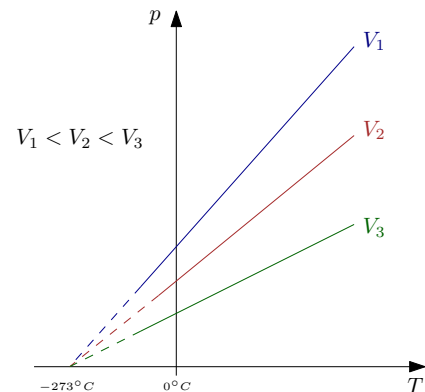


Figura 5.2: Curvas isocoras.

## Ley de Charles

En 1802 Louis Joseph Gay-Lussac publicó esta ley, por lo que también se la conoce como la segunda ley de Gay-Lussac, pero Luois hacía referencia al trabajo del científico francés Jacques Charles publicado en 1787. Además de esto, esta relación había sido estudiada sin llegar a una ley por el físico Guillaume Amontons en 1702.

Dicha ley manifiesta la relación lineal que existe entre el volumen y la temperatura de un gas cuando se mantiene fija la presión:

$$V = cte T \quad (5.3)$$

En el gráfico se muestran tres curvas en un diagrama VT (volumen-temperatura), cada una de ellas correspondiente a una presión  $p$  distinta. Por tratarse de evoluciones a presión constante, estas curvas se llaman **isobaras**.

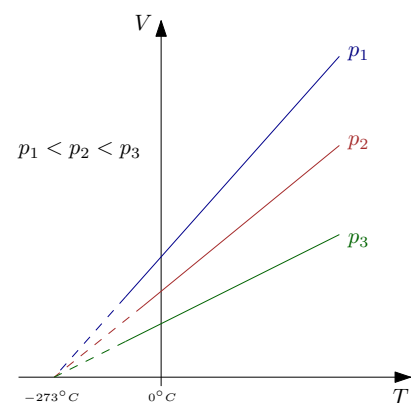


Figura 5.3: Curvas isobaras.

### 5.2.2. Ecuación de Estado de los Gases Ideales

Las tres relaciones entre presión, volumen y temperatura dadas por las leyes experimentales, pueden combinarse en una sola llamada, **ecuación de estado de los gases ideales**:

$$pV = NkT \quad (5.4)$$

### Física IV

Donde  $N$  es la cantidad de moléculas del gas, y  $k$  es la llamada **constante de Boltzmann** en honor al físico Ludwig Boltzmann, que tiene un valor dado por:

$$k = 1,380\,648\,52 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Esta relación puede ser considerada como una definición macroscópica de la temperatura absoluta, que se abordará microscópicamente mas adelante: para una temperatura nula la presión o el volumen son nulos. Está claro que para una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  esto no sucede, pero las unidades utilizadas para la ecuación de estado de los gases ideales están dadas en el Sistema Internacional:

Magnitud	Unidad aceptada por el SI	
<i>Temperatura</i>	K	(Kelvin)
<i>Presión</i>	Pa	(Pascal)
<i>Volumen</i>	$\text{m}^3$	(Metro cúbico)

Por lo general, como la cantidad de moléculas  $N$  estudiadas en gases ideales es muy grande debido a la hipótesis del mismo, es mas fácil describir la cantidad de materia en términos de moles  $n$ . Donde la unidad de medida  $\text{mol}^1$  representa un número de partículas igual al número de Avogadro:

$$N_0 = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

donde es necesario especificar el tipo de partículas que constituyen el sistema: átomos, moléculas electrones, iones, etc.

Para ejemplificar esto considérese un recipiente donde se encuentran mezclados un mol de oxígeno atómico y dos moles de hidrógeno también atómico, diremos que el sistema tiene tres moles de partículas y deberemos especificar cuantos de cada una de las partículas. Si mediante algún proceso fisicoquímico adecuado se convierte esta mezcla de gases en un compuesto, agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), las partículas existentes en el recipiente se combinan y forman moléculas, ya no existen más tres moles de átomos de dos gases distintos en el recipiente, ahora existe un mol de moléculas de un compuesto. Por su parte este mol de moléculas de agua podrá estar en fase sólida, líquida o gaseosa.

Para el ejemplo anterior, si se analiza la evolución de la masa se observa que se conserva, ya que la suma de las masas de los átomos de oxígeno e hidrógeno contenidos inicialmente en el recipiente es igual a la suma de las masas de las moléculas de agua que quedan al finalizar el proceso.

De esta manera, el número de Avogadro permite calcular el número de moles contenidos en un sistema mediante la expresión:

$$n = \frac{N}{N_0} \quad (5.5)$$

<sup>1</sup>Para el Sistema Internacional la cantidad de sustancia es la medida de la cantidad de partículas contenidas en el sistema, cualquiera sea el tipo y la fase en que se encuentre.



Si hablamos en términos de moles, la **masa molar**<sup>2</sup>  $M_x$  de un compuesto  $x$  (a veces llamada *peso molecular*) es la masa correspondiente a un mol de la sustancia. Por lo tanto la masa total  $m_{total}$  de una cantidad dada de ese compuesto, es el número de moles  $n$  multiplicado por la masa de un mol  $M_x$ :

$$m_{total} = nM_x \quad (5.6)$$

De esta forma, si conocemos el número de moles de un gas, podemos determinar la masa del mismo.

Si pensamos en términos de la masa de una sola partícula  $m'$  de una sustancia  $x$ , podemos expresar la masa molar en función del número de Avogadro de la manera:

$$M_x = m' N_0 \quad (5.7)$$

Teniendo en cuenta la Ecuación 5.5, podemos reescribir la Ecuación de Estado 5.4 como:

$$pV = nN_0 kT$$

$$pV = nRT \quad (5.8)$$

Donde  $R = N_0 k$ , es la **constante universal de los gases** cuyo valor es:

$$R = 8,314\ 462\ 61 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (5.9)$$

### Para profundizar: Sistema Internacional de Unidades

En noviembre de 2018 se aprobó la mayor revisión del Sistema Internacional de Unidades (SI) desde su creación (1960). La Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM), órgano internacional que aprueba el SI, redefinió cuatro unidades de base: el ampère, el kilogramo, el kelvin y el mol; y reformuló el metro, el segundo y la candela. Los cambios entraron en vigencia el 20 de mayo de 2019.

El **kelvin** se definía en función de la temperatura en la que coexisten agua, hielo y vapor en equilibrio (punto triple del agua). Su nueva definición no depende de las propiedades de un material, sino que se realiza en función de la constante de Boltzmann, abriendo la puerta a varias realizaciones experimentales posibles.

El **mol** se definía como la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales (ya sea átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas, o grupos específicos de tales partículas) como átomos hay en 0,012kg de carbono 12. La nueva definición está en términos de un número es-

<sup>2</sup>No confundir con la *masa molecular* que indica la suma de las masas atómicas de los átomos que constituyen la molécula. Su valor numérico coincide con el de la masa molar, pero habitualmente es expresado en unidades de masa atómica (su unidad en el SI es el kilogramo), en lugar de g/mol como la masa molar.

pecífico de entidades (típicamente átomos o moléculas) midiendo y fijando el número de Avogadro (constante relacionada con la definición del mol).

#### Ejemplo: Volumen de un gas a CNPT

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), que es quien determina los estándares para la denominación de compuestos químicos, define como Condiciones Normales de Presión y Temperatura (CNPT) para un gas una temperatura de 0°C y presión de 1 atm. Si se quiere mantener un mol de un gas ideal en una habitación en CNPT, ¿qué tamaño debe tener el recipiente?

Antes de resolver el problema veamos los datos que nos brinda el enunciado. Primero vemos que el mismo implica las propiedades de un gas ideal. Segundo tenemos los datos de la temperatura  $T = 0^\circ\text{C}$  la presión  $p = 1 \text{ atm}$  y la cantidad de moles  $n = 1 \text{ mol}$ .

Observemos que es más conveniente en este caso utilizar la Ecuación 5.8 antes que 5.4, ya que sabemos la cantidad de moles.

Luego de esto es necesario reescribir nuestros datos en las unidades del SI:  $T = 273 \text{ K}$  y  $p = 101\,300 \text{ Pa}$ .

Despejando el volumen de la Ecuación 5.8 nos queda:

$$V = \frac{nRT}{p} = 0,022\,39 \text{ m}^3$$

Este resultado le puede ser familiar en litros ( $V = 22,4 \text{ L}$ ) ya que es el utilizado a la hora de observar el volumen de un gas en CNPT en problemas de estequiometría.

### 5.2.3. Teoría Cinética de los Gases Ideales

Luego del análisis macroscópico y experimental de los gases ideales, en esta sección estudiaremos microscópicamente los gases ideales y reinterpretaremos las definiciones de presión, volumen y temperatura. Cabe destacar que el modelo de gas ideal presentado anteriormente se concibe a partir de criterios microscópicos, por lo que a continuación se detallarán de forma microscópica las hipótesis de un gas ideal.

Antes de comenzar el análisis de los gases ideales de manera microscópica, recordemos que la energía cinética para una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  estaba dada por  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ . En el caso de los gases, cada molécula se verá caracterizada por dicha ecuación. Para la energía potencial debemos diferenciar entre, al menos dos dadas por: 1. Interacción molécula-molécula 2. Interacción molécula-Tierra. En un gas típico las rapidezces moleculares son muy altas, por lo que los efectos de la gravedad son insignificantes, es decir que en el siguiente análisis no se tendrá en cuenta la energía potencial gravitatoria. Como se verá a continuación, se considerará que las partículas no interactúan a distancia, por lo tanto las energías potenciales entre moléculas tampoco serán consideradas.



## Hipótesis de los Gases Ideales

Desde el punto de vista microscópico, un gas ideal se define en base a las siguientes hipótesis:

1. **El volumen que ocupan las moléculas del gas es despreciable frente al volumen total considerado.** Es decir que las mismas pueden ser consideradas puntuales y pueden modelizarse como partículas.
2. **El número de moléculas del gas es muy grande.** Es decir que en cualquier volumen de gas por pequeño que sea habrá un número igual de grande de moléculas.
3. **El gas es considerado una sustancia pura.** Es decir que todas sus moléculas son idénticas.
4. **Las moléculas están en constante movimiento aleatorio y obedecen las Leyes de Newton en todo momento.** Por "aleatorio" se entiende que cualquier molécula se puede trasladar en cualquier dirección a cualquier rapidez.
5. **Las moléculas interactúan sólo mediante fuerzas de corto alcance durante colisiones sin pérdidas de energía.** Es decir que salvo en ocasionales choques entre ellas, las moléculas no interactúan entre sí.
6. **Las moléculas colisionan contra las paredes del recipiente sin pérdidas de energía.** Es decir que las paredes del contenedor son completamente rígidas.

Los gases reales que se encuentran en un recipiente con baja densidad, como el aire en un globo, tienen un comportamiento que se aproxima bastante a un gas ideal. El número de moléculas es muy grande ( $\sim 10^{23}$ ) pero como el volumen de cada una de ellas es muy pequeño, el volumen total que ocupan todas las moléculas en el globo, en relación con el tamaño del globo, es despreciable. Por otra parte, como veremos más adelante, a temperatura ambiente las moléculas se mueven con velocidades del orden de cien metros por segundo, y con poca probabilidad de chocar entre sí, debido justamente al poco volumen que ocupan.

## Presión

### Concepto general

Como se estudió en el primer capítulo del curso, la **presión** se obtiene al ejercer una fuerza perpendicular sobre una superficie. En este caso, la fuerza será microscópica y ejercida por las moléculas del gas sobre las paredes del recipiente.

También podemos pensar que si sobre un punto existe una presión  $p$ , el resultado que obtendremos será una fuerza perpendicular a la misma. Es decir que la presión se distribuye sobre todo el gas aunque no existan superficies, y se expresa como fuerza si colocamos una.

Para pensar la presión como representación de los choques de las moléculas, supongamos que tenemos cinco moléculas encerradas en una caja como se ve en la Figura 5.4 y comenzamos a observar la fuerza de los choques de las moléculas en el área marcada  $A$ .

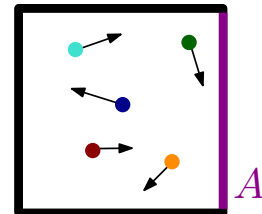


Figura 5.4: moléculas en una caja.

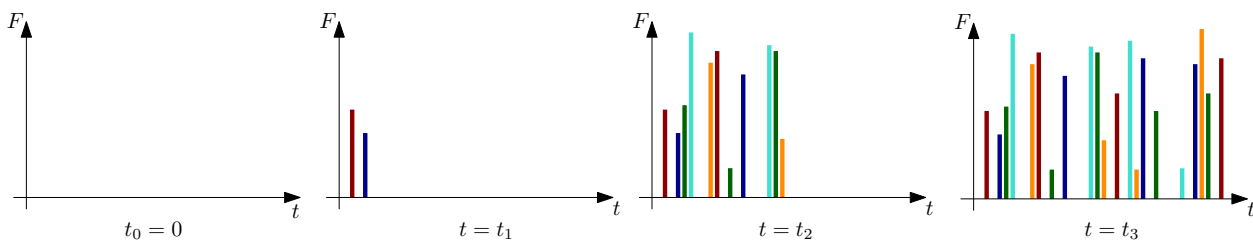


Figura 5.5: Evolución temporal de los choques en la pared A.

Observemos la Figura 5.5 donde se muestra la fuerza que ejercen las moléculas según su color diferenciado sobre la superficie A. Comenzamos a medir en  $t = 0$ , por lo que no hay choques registrados. A medida que evoluciona el sistema en el tiempo ( $t_1 < t_2 < t_3$ , todos positivos) se registran distintas fuerzas aplicadas por las distintas moléculas. Observemos que las fuerzas no necesariamente son las mismas ni entre las distintas moléculas, ni entre una misma (salvo en circunstancias que veremos mas adelante). De igual manera el tiempo que hay entre un choque y el otro no es necesariamente periódico .

En la Figura 5.6 se ha marcado el promedio de las fuerzas aplicadas por las moléculas en el “instante” de tiempo  $\Delta t = t_3 - t_0$ . Es decir que podemos encontrar una fuerza promedio dada por las moléculas en un intervalo de tiempo muy chico, y dicha fuerza promedio sobre el área A nos daría una presión dada por  $p = \frac{F_{prom}}{A}$ . Es decir que la presión da cuenta de la fuerza promedio sobre un determinado área. Si tomáramos una porción muy chica (un punto) de superficie sobre el área A y calculásemos la fuerza promedio de las moléculas sobre esa superficie, podríamos saber

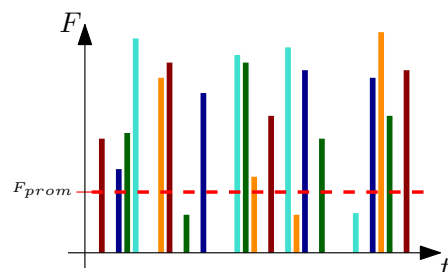
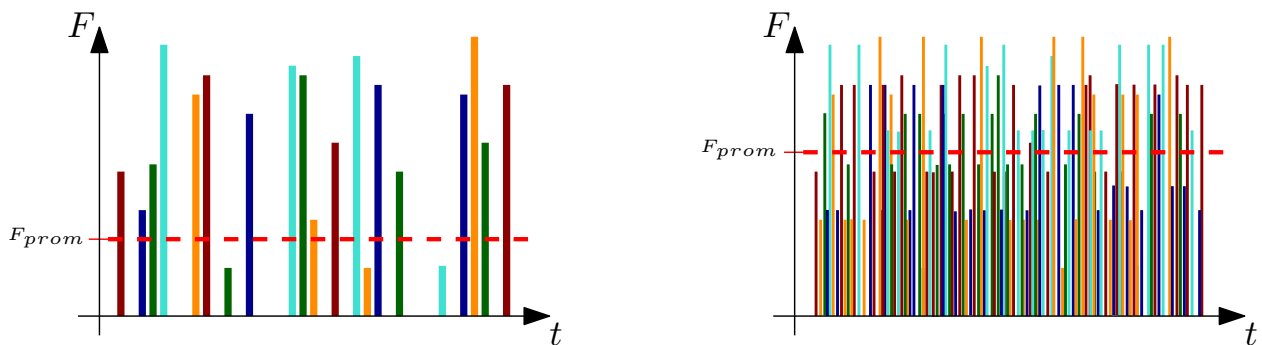


Figura 5.6: Fuerza promedio en A.



la presión dada en ese punto. Y si hiciéramos esto en cada punto de A, sabríamos la presión en cada punto.

Podemos ver entonces con este ejemplo, que la presión está íntimamente relacionada con la fuerza de los choques. Pero ¿qué ocurriría si las moléculas chocan con la misma fuerza, pero mayor cantidad de veces? Para responder esta pregunta veamos la Figura 5.7. Se puede ver que al quedar menos momentos de tiempo sin choques, la fuerza promedio aumenta, por lo tanto la presión.



**Figura 5.7:** Comparación fuerza promedio de distinta cantidad choques.

Luego del análisis anterior podemos decir que:

La **presión** representa la cantidad y la fuerza de los choques (o potenciales choques) de las moléculas de un gas sobre una superficie.

## Gas Ideal

Para los gases ideales la presión sigue representando lo mencionado, pero con ciertas particularidades.

Las hipótesis 5 y 6 del gas ideal nos hablan de que los choques entre partículas o con las paredes del recipiente suceden sin perder energía, es decir que no cambia el módulo de la velocidad de las moléculas. Por lo tanto que en cada choque, cada componente de la velocidad cambia de signo pero no de magnitud. Está claro que, debido al movimiento aleatorio de las partículas, no necesariamente las componentes serán iguales para todas, pero podríamos organizar las moléculas en grupos con la misma magnitud de componentes, y luego ir sumando las contribuciones resultantes a la presión. El efecto neto de esto es repensar cada componente de la velocidad como un valor medio. Definimos la **velocidad cuadrática media** de las moléculas de un gas como:

$$\langle v^2 \rangle = (v_1^2 + v_2^2 + \dots v_N^2)/N \quad (5.10)$$

Observemos que esta magnitud está dada por un promedio de las velocidades al cuadrado de **todas** las moléculas que componen el gas.

Podríamos pensar por ejemplo, el valor medio del cuadrático de las componentes x de las velocidades:

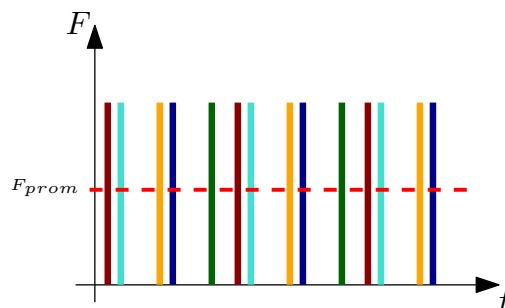
$$\langle v_x^2 \rangle = (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots v_{Nx}^2)/N \quad (5.11)$$

### Física IV

Con este modelo, los módulos de las velocidades de las partículas pasarían a ser todos iguales a  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ . Por lo que en cada colisión con las paredes, el cambio de la velocidad para todas las moléculas será el mismo (cambio de signo para alguna de las componentes), es decir que la aceleración en cada choque será la misma para todas las partículas.

Además de esto, debido a la hipótesis 3 de gas puro, todas las moléculas tienen la misma masa. Es decir que en cada choque, la fuerza percibida por las partículas será la misma. A su vez, por la Tercera Ley de Newton, también será la misma la fuerza percibida por las paredes.

Por otro lado, al ocupar un volumen muy chico, la probabilidad de choque entre las partículas es muy baja (aunque no nula), esto significa que mayormente los choques de las moléculas sobre una pared se darían de manera periódica. Podemos ver entonces en la Figura 5.8 como quedaría el gráfico de las fuerzas sobre alguna pared del recipiente en función del tiempo para este modelo.



**Figura 5.8:** Choques periódicos y con fuerzas iguales para las distintas partículas.

Por último, el hecho de que el número de moléculas del gas sea muy grande hace que en todo momento las paredes perciban alguna fuerza debido a alguna colisión, por lo tanto la figura anterior estaría dada por choques no diferenciados y continuos.

Análogamente, se puede pensar cualitativamente qué es lo que ocurre si se modifican diferentes variables del gas dejando las otras constantes:

- Si la masa de las partículas ( $m'$ ) aumenta, la energía puesta en juego en cada choque con la pared del recipiente es mayor y por lo tanto el promedio de la fuerza por unidad de área aumenta;
- Si la velocidad de las partículas ( $v$ ) aumenta, ocurren dos cosas: por un lado aumenta la frecuencia de los choques contra la pared del recipiente y por otro lado, la energía de las partículas aumenta y por ende aumenta la fuerza en cada choque. Ambas situaciones hacen que la fuerza promedio sobre la pared aumente;
- Si el volumen del recipiente ( $V$ ) aumenta, las partículas demoran más tiempo en chocar contra la pared (disminuye la frecuencia de los choques) y por lo tanto la fuerza promedio disminuye.

Las relaciones cualitativas recién descritas están representadas en la Ecuación (5.12), cuya deducción se presenta más adelante.



$$p = \frac{1}{V} \frac{2}{3} \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle \quad (5.12)$$

Se puede observar que  $\langle v^2 \rangle$  fue dividido por un factor 3 ¿a qué se debe esto? Como el comportamiento de las moléculas se considera isotrópico (es decir que se tienen propiedades idénticas en todas direcciones) por hipótesis, no hay una dirección preferencial, en consecuencia:  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ .

Recordemos que la velocidad de la partícula es un vector, donde su módulo cuadrado está relacionado de manera pitagórica con sus componentes de la manera:  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Por lo tanto la velocidad cuadrática media será:

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 \langle v_y^2 \rangle = 3 \langle v_z^2 \rangle$$

En cada choque con las paredes lo importante es el cambio en la velocidad en una de las componentes, es decir  $\frac{1}{3}$  de  $\langle v^2 \rangle$ .

Es posible definir la **media cuadrática de la velocidad** de las moléculas de un gas  $v_{rms}$  (por sus siglas en inglés *root-mean-square*) como la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media de las moléculas del gas:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}} \quad (5.13)$$

Es muy importante no confundir los dos conceptos anteriores: la media cuadrática de la velocidad  $v_{rms}$  y la velocidad cuadrática media  $\langle v^2 \rangle$ . La primera, cuyas unidades son  $\frac{m}{s}$ , es la raíz cuadrada de la segunda, que tiene por unidades  $\frac{m^2}{s^2}$ .

### Para profundizar: Colisiones y presión

Analícemos con mayor profundidad y formalidad qué ocurre con las colisiones de las moléculas de una gas con las paredes de un recipiente. Supongamos por simplificación (sin perder generalidad) que nuestro recipiente tiene una forma cúbica de lado  $l$ .

Estudiemos el movimiento de una partícula que solo se desplaza en dirección del eje  $x$ . Supongamos que se desplaza desde la cara derecha de la caja en el sentido negativo de dicho eje, a una velocidad  $-v_x$  negativa. Si esta partícula llega hasta la pared izquierda sin chocar con otra, el tiempo que tardará será  $\Delta t_1 = \frac{l}{v_x}$ . Una vez que choca con esta cara, la partícula se dirigirá hasta la cara derecha para chocar nuevamente, y tardará entonces  $\Delta t_2 = \frac{l}{v_x}$ .

Si tomamos el tiempo inicial de la partícula cuando sale de la cara derecha, y el tiempo final el que llega nuevamente a la misma, el tiempo total entre dos colisiones nos queda:

$$\Delta t = 2 \frac{l}{v_x}$$

Por otro lado si al chocar con la pared izquierda la partícula no pierde energía (cumpliendo las hipótesis de gas ideal), la nueva velocidad tendrá el mismo

Física IV

módulo pero distinto signo, es decir  $v_x$ , por lo tanto la variación de la velocidad está dada por:

$$\Delta v = (-v_x) - v_x = -2v_x$$

Por lo tanto, la partícula sufrió una aceleración dada por:

$$a = \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{-2v_x}{\frac{2l}{v_x}} = \frac{-v_x^2}{l}$$

Si analizamos la Segunda Ley de Newton en el movimiento de esta partícula (por hipótesis de gas ideal, se deben cumplir las leyes de Newton) nos queda:

$$\sum F_{particula} = F_{pared \rightarrow particula} = m'a = \frac{-m'v_x^2}{l}$$

donde en la sumatoria de fuerza sobre la partícula ( $\sum F_{particula}$ ) sólo tenemos la fuerza ejercida por la pared derecha ( $F_{pared \rightarrow particula}$ ). Cabe destacar que  $F_{pared \rightarrow particula}$  es una fuerza promedio de choque en el intervalo de tiempo de la colisión  $\Delta t$  para nuestra partícula.

A sí mismo se debe cumplir la Tercer Ley de Newton en este choque, por lo que la fuerza ejercida por la pared a la partícula, debe tener el mismo módulo, pero sentido opuesto, que la fuerza ejercida por la partícula a la pared:

$$F_{particula \rightarrow pared} = -F_{pared \rightarrow particula} = \frac{m'v_x^2}{l} \tag{5.14}$$

Donde nuevamente la fuerza  $F_{particula \rightarrow pared}$  es una fuerza promedio para el tiempo de colisión  $\Delta t$ .

Este análisis no necesariamente es para una partícula que se mueve en dirección del eje  $x$ , sino para cualquier componente  $v_x$  de la velocidad de cualquier molécula. Además, por hipótesis del gas ideal, las interacción de nuestra partícula con otra en el medio del camino no cambiaría el hecho de que pase  $\Delta t = 2l/v_x$  entre dos choques, ni que la componente de la velocidad siga siendo  $\pm v_x$ , ya que no habría pérdida de energía en el incidente.

Para obtener la fuerza total en la pared de la derecha debemos sumar la expresión 5.14 para todas las moléculas. Y para calcular la presión deberíamos realizar el cociente entre la fuerza de todas las moléculas sobre la pared de la izquierda y su área, quedando la expresión:

$$p = \sum \frac{F_{particula_i \rightarrow pared}}{l^2} = \sum \frac{m'v_{ix}^2}{l^3} = \frac{m'}{l^3} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots v_{Nx}^2) \tag{5.15}$$

Reemplazando por la Ecuación 5.11 es posible reescribir la ecuación anterior como:

$$p = \frac{Nm'}{3l^3} \langle v^2 \rangle$$



Reemplazando  $l^3$  por el volumen  $V$  de la caja y multiplicando y dividiendo por 2 nos queda:

$$p = \frac{1}{3} \frac{2}{V} \frac{1}{2} Nm' \langle v^2 \rangle \quad (5.16)$$

Podemos ver que llegamos a la Ecuación 5.12 pensada de manera cualitativa, pero esta vez utilizando explícitamente las Leyes de Newton.

Si pensamos la energía cinética **total** de traslación de las moléculas como:

$$E_c^{total} = \frac{1}{2} m_{total} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} Nm' \langle v^2 \rangle$$

Podemos reescribir la Ecuación 5.16 como:

$$pV = \frac{2}{3} E_c^{total} \quad (5.17)$$

Esta expresión es la que permite establecer una relación entre la presión, magnitud macroscópica y la energía cinética de las moléculas contenidas en el recipiente, que es magnitud microscópica.

Un ejemplo de esto lo tenemos con un globo inflado. Desde el punto de vista macroscópico decimos que se mantiene inflado por la presión que sobre sus paredes elásticas ejerce el aire contenido en su interior. Desde el punto de vista microscópico lo que ocurre es que la cantidad de moléculas contenidas en su interior colisionan contra las paredes con tanta frecuencia que las mantiene en tensión.

Si ese globo inflado se pone al Sol de manera que se caliente, aumenta la energía cinética de las moléculas de aire contenidas en su interior y puede llegar a hacerlo estallar. Si por el contrario en globo se coloca en el interior de una heladera o cámara frigorífica disminuye la energía cinética de las moléculas que hay en su interior lo que macroscópicamente se manifiesta como una disminución de presión y lo que vemos es que el globo se "desinfla" aunque no haya perdido aire.

## Temperatura absoluta

Las propiedades del gas ideal permiten definir una escala de temperaturas particularmente simple y cómoda, llamada temperatura absoluta. Dicha temperatura es el valor de la temperatura medida con respecto a una escala que comienza en el cero absoluto (0 K o  $-273,15^\circ\text{C}$ ). En el Sistema Internacional de Unidades se expresa en kelvin (K).

Se puede pensar la energía cinética media de una partícula de la manera:

$$E_c^{part} = \frac{1}{2} m' \langle v^2 \rangle = \frac{E_c^{total}}{N}$$

Teniendo esto en cuenta, reemplazamos la Ecuación 5.17 en la Ecuación de Estado 5.4 nos queda:

$$E_c^{part} = \frac{3}{2}kT \quad (5.18)$$

Recién aquí es posible la interpretación física de la temperatura como la energía cinética de translación promedio de las moléculas de un gas. Así si dos gases tienen la misma temperatura absoluta, las energías cinéticas promedio de translación de sus moléculas serán las mismas. Sin embargo, las velocidades promedio de las diferentes partículas pueden no ser las mismas, ya que las masas de las moléculas pueden ser diferentes.

Como la masa de las partículas es distinta a cero, su energía cinética está directamente asociada a la velocidad cuadrática media ( $v^2$ ).

Por otro lado, que la temperatura del gas sea 0 K significa que la energía cinética promedio de translación será nula, por lo que, al no haber energías cinéticas negativas ¡la energía cinética de cada partícula será cero de manera simultánea!

Finalmente podemos decir que:

La **temperatura absoluta** representa la energía cinética de translación promedio de las moléculas del gas.

¿Es posible entonces que una única partícula *tenga* temperatura? Cada partícula en un gas tiene asociada una energía cinética. Más aún, la ecuación anterior establece una relación entre la energía cinética promedio por partícula y la temperatura de un gas ideal. Pero entonces ¿es válido concluir que una única partícula tiene una temperatura? La respuesta es **no**.

Se sabe que un gas contiene una gran cantidad de moléculas con una cierta distribución de velocidades. Por ello, las partículas no tienen todas la misma energía cinética, sino que poseen una distribución de energías desde valores cercanos a cero hasta valores extremadamente grandes. Si cada partícula tuviese una temperatura asociada con su energía cinética, habría un amplio rango de temperaturas diferentes dentro del gas. Sin embargo esto no es así, ya que en el equilibrio térmico el gas tiene una sola temperatura, temperatura que puede registrarse con un termómetro colocado dentro del gas. Así, **la temperatura es una propiedad que caracteriza al gas globalmente**, un hecho que es inherente en la relación 5.18. El término  $\langle v^2 \rangle$  es una velocidad (al cuadrado) promedio de las partículas y por ello  $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$  es la energía cinética promedio y es característica de todo el gas. Como la temperatura absoluta es proporcional a esta, no puede ser atribuida a cada partícula del gas individualmente. Se concluye entonces que una única partícula no tiene una temperatura.

### Media cuadrática de la velocidad

Analicemos aún más los resultados obtenidos, tratando de llegar a una expresión de las velocidades de las moléculas del gas en función de parámetros macroscópicas. Podemos escribir la Ecuación 5.18 en términos de la energía cinética total:

$$E_c^{total} = \frac{3}{2}nRT \quad (5.19)$$



Recordando que  $E_c^{total} = \frac{1}{2}m_{total}\langle v^2 \rangle$ , es posible reescribir la ecuación como:

$$\frac{1}{2}m_{total}\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}nRT$$

Reordenando nos queda:

$$\langle v^2 \rangle = 3 \frac{n}{m_{total}} RT$$

Recordando que la masa molar se define como  $M_x = \frac{masa}{mol} = \frac{m_{total}}{n}$  nos queda:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M_x}} \quad (5.20)$$

Se puede observar entonces que:

La **media cuadrática de la velocidad**  $v_{rms}$  de las moléculas de un gas ideal depende sólo de la temperatura y del tipo de sustancia que componga el gas.

### Velocidad de las moléculas del aire

El aire es principalmente una mezcla de nitrógeno  $N_2$  ( $M_N = 14 \frac{g}{mol}$ ) y oxígeno  $O_2$  ( $M_O = 16 \frac{g}{mol}$ ). Suponiendo que cada uno se comporta como un gas ideal, determinar la media cuadrática de las velocidades de las moléculas de oxígeno y nitrógeno cuando la temperatura del aire es de 293 K.

La velocidad  $v_{rms}$  puede calcularse a partir de la Ecuación 5.20. La masa molar está dada tanto para el átomo de nitrógeno como el de oxígeno, por lo tanto las masas molares de las moléculas quedan:  $M_{N_2} = 28 \frac{g}{mol}$  y  $M_{O_2} = 32 \frac{g}{mol}$ . Para poder utilizar la ecuación es necesario que la masa molar esté expresada en kg debido a la definición de  $R$ . Por lo que  $M_{N_2} = 0,028 \frac{kg}{mol}$  y  $M_{O_2} = 0,032 \frac{kg}{mol}$ . Podemos calcular entonces las velocidades:

$$v_{rms_{N_2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{N_2}}} = 511 m/s \quad v_{rms_{O_2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} = 478 m/s$$

En el caso de una molécula de hidrógeno, cuya masa molar es  $1,00784 \frac{g}{mol}$ , su  $v_{rms}$  es  $1940 \frac{m}{s}$ . Cuanto más pequeñas sean las masas de las moléculas, mayor será la velocidad que posean.

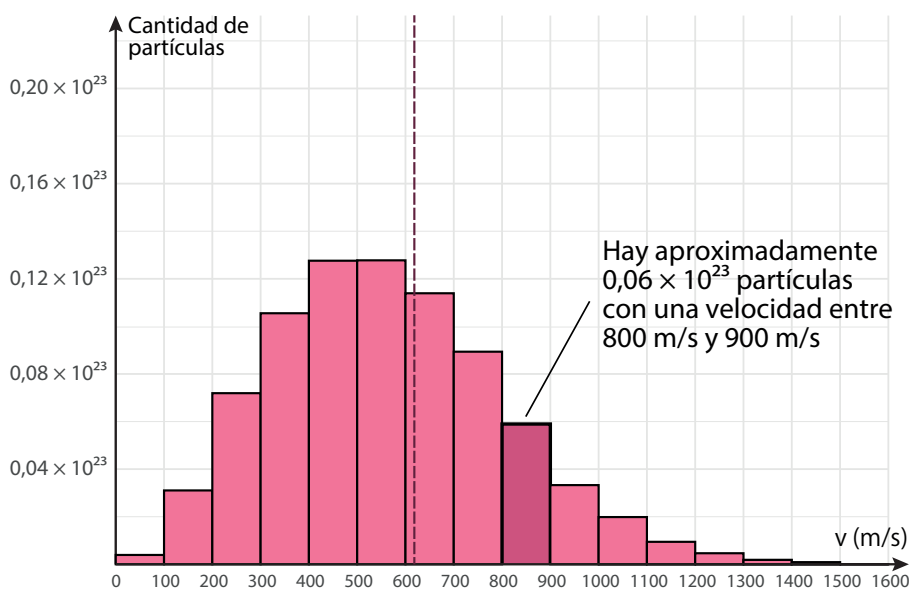
### Distribución de velocidades

En las sustancias en general y en los gases ideales en particular, las velocidades con las que las partículas se mueven son diferentes. Cuando un conjunto de unidades (partículas, estudiantes, personas que trabajan, etc.) poseen distintos valores

Física IV

de alguna característica (velocidad, notas, ingresos, etc.), suele ser útil resumir esa información modelizándola con un único valor. En nuestro caso operamos con la media cuadrática de la velocidad  $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  y asumimos que ese valor es representativo de las velocidades de todas las partículas. La media cuadrática de la velocidad es, en cierto punto, similar al promedio de las rapidezces de las partículas: hay partículas cuya velocidad es mayor a  $v_{rms}$  y partículas cuya velocidad es menor.

En lugar de representar todas las velocidades de las partículas de un gas ideal mediante un único número, es posible hacerlo mediante un gráfico denominado histograma. Un histograma representa la cantidad de elementos contenidos en un rango de una variable. La Figura 5.9 muestra el histograma de las velocidades de  $1 \times 10^{23}$  partículas de un mol de gas ideal a una temperatura determinada. En este caso, el gráfico describe cuántas partículas hay en un rango determinado de velocidades. Por ejemplo, hay aproximadamente  $0,06 \times 10^{23}$  partículas (altura de la barra marcada) cuya velocidad está entre  $800 \frac{m}{s}$  y  $900 \frac{m}{s}$  (rango de la barra marcada). En otras palabras, un 6 % de las partículas del gas tienen una velocidad mayor a  $800 \frac{m}{s}$  y menor  $900 \frac{m}{s}$  (o, mejor aún, la probabilidad de hallar una partícula con una velocidad en ese rango es del 6 %). La línea de trazos vertical indica la media cuadrática de las velocidades (alrededor de  $615 \frac{m}{s}$  para este ejemplo).



**Figura 5.9:** Histograma de las velocidades de  $1 \times 10^{23}$  partículas de un gas ideal. En línea de trazos se indica la media cuadrática de la velocidad.

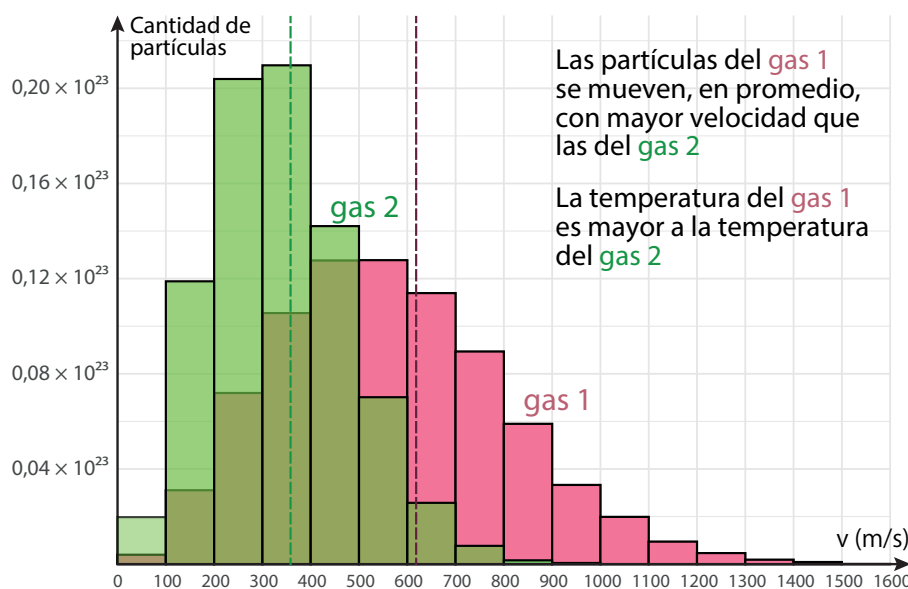
Al igual que la media cuadrática de la velocidad, el histograma de velocidades también resume información ya que seguimos sin saber la velocidad de cada partícula. No obstante, tenemos una noción de las velocidades que tienen las partículas del gas ideal: solo una pequeña fracción de las partículas tiene una velocidad menor a  $100 \frac{m}{s}$  y prácticamente no hay partículas cuya rapidez sea mayor a  $1500 \frac{m}{s}$ . Vale mencionar que si en lugar de  $1 \times 10^{23}$  de partículas tuviéramos  $3 \times 10^{23}$ , cambiarían las



alturas de las barras del histograma pero no la distribución de las velocidades (la *forma* del gráfico). Para un gas ideal, la distribución de las velocidades de sus partículas (es decir, la *forma* del histograma) solo depende de la temperatura. La expresión matemática que puede utilizarse para describir distribución de velocidades se conoce como distribución de Maxwell-Boltzmann.

En la Figura 5.10 se representa también el histograma de las velocidades de las partículas de un gas que está a menor temperatura que el anterior. El gráfico permite observar que las partículas del gas 1 tienen, en general, mayor velocidad que las del gas 2. Esto es, si se toman velocidades altas, existirán más partículas del gas 1 que del gas 2 con esas velocidades. Por ejemplo, vemos que para el gas 2 la fracción de partículas con una velocidad mayor a  $800 \frac{m}{s}$  es mucho menor que para el gas 1. En efecto, podemos apreciar que la media cuadrática de la velocidad es menor para el gas 2 que para el gas 1.

Podemos concluir que a medida que la temperatura de un gas ideal disminuye, la distribución de velocidades se corre hacia la izquierda. No debe sorprendernos el hecho de que la gráfica se haga más alta al desplazarse hacia la izquierda: la suma de las alturas de las barras representa el total de las partículas ( $1 \times 10^{23}$ ) que no puede variar y además no pueden existir velocidades negativas.



**Figura 5.10:** Histograma de las velocidades de dos gases ideales (cada uno con  $1 \times 10^{23}$  partículas). En líneas de trazos se indican las medias cuadráticas de las velocidades de cada gas.

## Energía interna de un gas ideal

La energía interna  $U$  de una sustancia puede escribirse, en general, como:

$$U = \sum E_c^{part} + \sum E_p^{part}$$

donde  $\sum E_c^{part}$  es la energía cinética total de las partículas respecto al centro de masas, mientras que  $\sum E_p^{part}$  es la energía debida a la interacción entre las moléculas me-

Física IV

diante fuerzas (en general electromagnéticas). Como vimos, la esencia de la teoría cinética es ir al límite de los gases reales en el que el efecto de las fuerzas intermoleculares es relativamente débil, de modo que la energía potencial interna del gas puede ser despreciable en comparación con la energía cinética de las moléculas. Así, la energía de un gas ideal es puramente energía cinética molecular. Reemplazando en la Ecuación 5.18 nos queda:

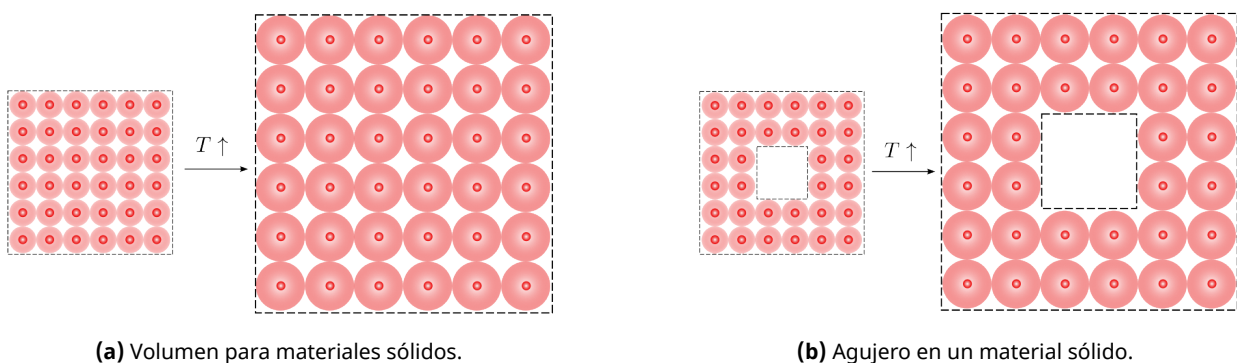
$$U = \frac{3}{2}nkT \tag{5.21}$$

Por lo tanto, aquí vemos como la teoría cinética de gases ideales obtiene como resultado que ¡la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura!

**Volumen**

Por último estudiaremos el volumen, que a diferencia de la presión y la temperatura parecería mas natural su visión microscópica pero a veces suele ser olvidada. Para el caso de un material en estado sólido las partículas que lo componen están oscilando en todas dimensiones sobre un punto fijo, por lo que necesitan espacio en un entorno al mismo para poder vibrar. En la figura 5.11a podemos ver los puntos fijos representados por las partículas en este lugar junto con el entorno de movimiento a cada una. Si observamos *todos* los entornos en simultáneo podremos formar un contorno a los mismos representados por una línea de puntos en la figura, esto es lo que vemos macroscópicamente como volumen.

Si aumentamos la temperatura de este material en estado sólido, las partículas aumentan su estado de agitación, por lo que necesitan un entorno mayor para poder oscilar, y ¡no se ve afectado el volumen de las mismas! Al aumentar cada entorno de movimiento de manera individual, también lo hacen de manera conjunta en todo el material, por lo que el contorno formado también aumenta su tamaño, es decir que macroscópicamente el material aumenta su volumen. Este análisis nos proporciona una herramienta para explicar microscópicamente el fenómeno de dilatación de agujeros propuesto en el capítulo anterior (ver figura 5.11b).

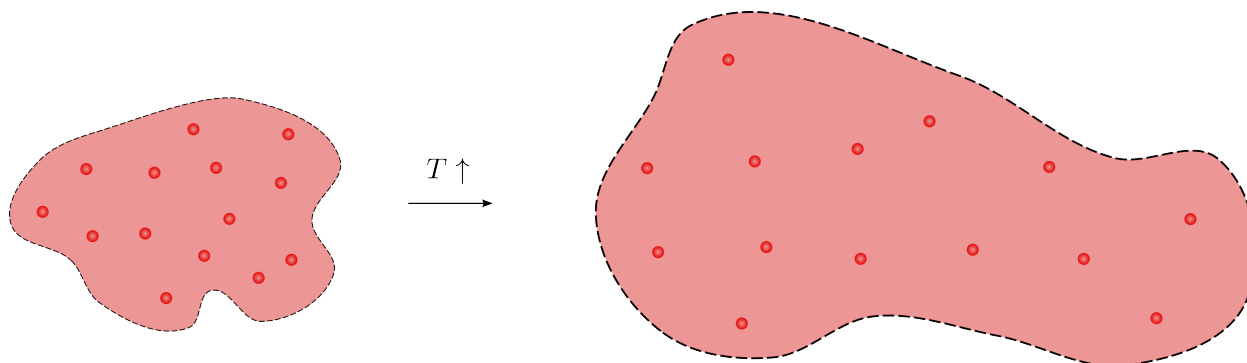


**Figura 5.11:** Representación microscópica del volumen para materiales en estado sólido.

Para el caso de un gas, sabemos que su volumen lo define el recipiente que lo contiene. Aún así es posible analizarlos microscópicamente de la misma manera que los sólidos. En la Figura 5.12 podemos ver representado un material en estado gaseoso,



donde ahora las partículas no oscilan respecto a un punto fijo, sino que se **desplazan** gracias a su estado de agitación. Por lo tanto en este caso el espacio que necesitan las partículas para moverse es mayor, donde el contorno de este espacio es lo que conocemos como volumen. Nuevamente **el volumen de las partículas permanece constante ante un aumento de temperatura del gas**, pero no así el contorno de desplazamiento.



**Figura 5.12:** Representación microscópica del volumen para materiales en estado gaseoso.

El **volumen** de un gas ideal representa macroscópicamente el espacio microscópico que necesitan las moléculas del mismo para poder oscilar y desplazarse según su estado de agitación.

Cabe destacar que para un gas ideal el espacio que ocupan las partículas es *despreciable* frente al volumen del mismo (ver hipótesis 1), es decir frente al espacio que necesitan las moléculas para moverse. Si recordamos la Ecuación de Estado de los Gases Ideales 5.4, el volumen se reduce a cero cuando la temperatura absoluta llega a cero. Con ese análisis realizado, podemos explicar esto microscópicamente: cuando la temperatura absoluta del gas llega a cero, las moléculas del mismo no se desplazan ni oscilan, por lo tanto el espacio que ocupan en el gas está dado sólo por el volumen de las mismas, que para este modelo es nulo.

### 5.2.4. Superficie Termodinámica de un Gas Ideal

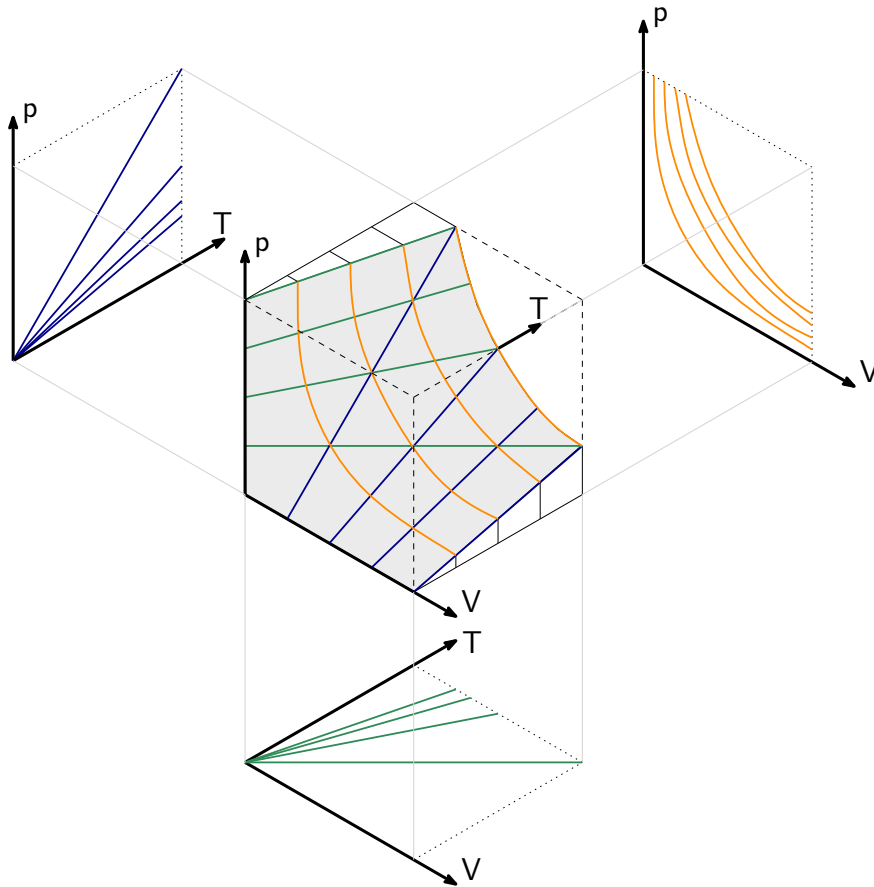


Figura 5.13: Superficie Termodinámica de un Gas Ideal

La ecuación de estado  $pV = NkT$ , al ser representada en el espacio, define una superficie en la que cada punto de la misma corresponde a un estado de equilibrio del gas ideal.

La intersección de la superficie termodinámica con un plano paralelo a los ejes p-T determinan las características de una evolución a volumen constante (isócora), si lo que permanece constante es la presión la evolución se denomina isobárica y queda definida por la intersección de la superficie con un plano paralelo a los ejes V-T y finalmente las intersecciones de las superficie termodinámica con planos paralelos a los ejes p-V definen las evoluciones a temperatura constante o isotérmicas. Se puede observar entonces, que las leyes experimentales vistas al comienzo, son simplemente proyecciones de la superficie termodinámica sobre los ejes.



## 5.3. Sustancias Reales

El gas ideal es el sistema termodinámico más simple a la hora de analizarlo microscópicamente. De hecho la hipótesis 4 hace que no existan interacciones a larga distancia entre las moléculas, es decir que no existan energías potenciales asociadas a la interacción molécula-molécula. Esta hipótesis hace que **el gas ideal nunca cambie de estado de agregación**. En las sustancias reales esto se da comúnmente, y el estudio microscópico de las mismas, resulta muy complejo, salvo en modelos muy sencillos. Es por esto que en esta sección se analizarán sustancias reales a partir de aproximaciones, por otro lado de manera gráfica: p-V, p-T y T-V.

### 5.3.1. Gas de Van der Waals

El gas de Van der Waals es un modelo sencillo que contempla de manera simplificada el tamaño de las moléculas y las fuerzas intermoleculares a partir de una corrección de la Ecuación de Estado de los Gases Ideales.

La ecuación de Van der Waals fue desarrollada en el siglo XIX por el físico holandés J. D. Van der Waals y está dada por:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (5.22)$$

Donde las constantes  $a$  y  $b$  son medidas experimentalmente, y determinadas para cada gas. La constante  $b$  representa aproximadamente el volumen de un mol de moléculas, así que el volumen total de las moléculas es  $nb$  y el volumen neto disponible para que se muevan es  $V - nb$ . La constante  $a$  depende de las fuerzas de atracción intermoleculares, las cuales reducen la presión del gas para valores dados de  $n$ ,  $V$  y  $T$  juntando las moléculas al tiempo que éstas empujan las paredes del recipiente. La reducción de presión es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen en una capa cerca de la pared (las moléculas que ejercen la presión sobre la pared) y también es proporcional al número por unidad de volumen en la siguiente capa más allá de la pared (que son las que atraen). Así, la reducción de presión debida a fuerzas intermoleculares es proporcional a  $n^2 > V^2$ .

Si  $n/V$  es un valor pequeño (es decir, cuando el gas está diluido), la distancia media entre moléculas es grande, las correcciones de la ecuación de Van der Waals se vuelven insignificantes y la Ecuación 5.22 se reduce a la ecuación del gas ideal. Por ejemplo, para dióxido de carbono ( $CO_2$ ) gaseoso, las constantes de la ecuación de Van der Waals están dadas por  $a = 0,364 \frac{Jm^3}{mol^2}$  y  $b = 4,27 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$ . Vimos en el ejemplo de gas ideal para las Condiciones Normales de Presión y Temperatura un mol de gas ideal ocupa  $0,02239 m^3$ . Según la Ecuación 5.22, un mol de  $CO_2$  que ocupara este volumen a esta temperatura estaría a una presión 532 Pa menor que 1 atm, una diferencia de sólo 0,5 % con respecto al valor para el gas ideal.

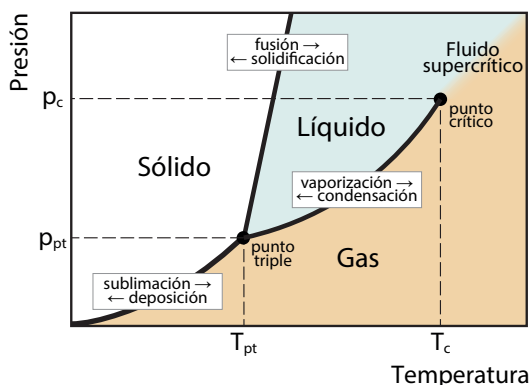
Existe una temperatura llamada Temperatura de Boyle en honor al físico Robert Boyle (el mismo de la Ley de Boyle-Mariotte) en donde el gas de Van der Waals se comporta como gas ideal. Es decir que en cercanías a esa temperatura, el modelo de gas ideal coincide con el modelo de gas de Van der Waals.

### 5.3.2. Diagramas de fase

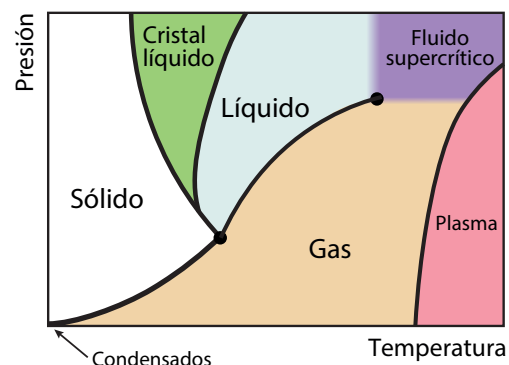
A pesar de que el modelo de Van der Waals consigue contemplar las interacciones entre moléculas, resulta aún poco compleja como para contemplar cambios de estado de la materia. En esta sección veremos entonces un análisis gráfico para sustancias reales a partir de diagramas reales distintos para cada sustancia.

Los **estados de agregación** de la materia son las distintas formas en que las partículas que la conforman se pueden agregar o unir entre sí, es por esto su nombre. Los mismos son definidos a partir de la movilidad que presentan sus partículas en la estructura de la sustancia. Es por esto que tenemos los conocidos estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. La mayoría de las sustancias en el planeta tierra pueden existir en al menos uno de estos estados de agregación. El agua es el ejemplo típico de una sustancia que se puede encontrar en estado sólido, líquido y gaseoso (incluso todos en simultáneo).

Para una misma sustancia se puede ver que los estados de agregación dependen de las variables de estado  $p$ ,  $T$  y  $V$ . En este caso no trataremos de encontrar una ecuación de estado, sino que analizaremos los llamados **diagramas de fase** de cada sustancia. Se suele utilizar el diagrama de fase  $p$ - $T$ , ya que el volumen suele estar determinado por la cantidad de sustancia, pero también es posible estudiar el comportamiento de la materia a partir del diagrama de fase  $p$ - $V$  o  $V$ - $T$ .



(a) Diagrama de fase representativo.



(b) Diagrama de fase representativo ampliado.

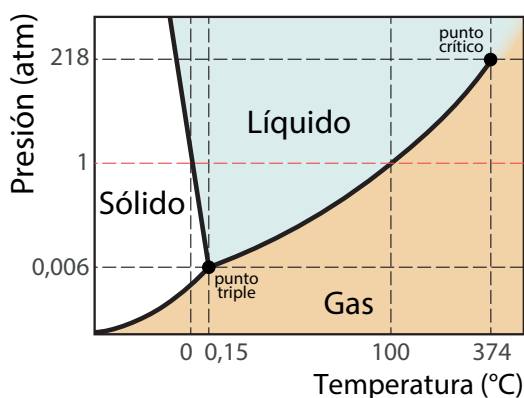
En la Figura 5.14a se muestra un diagrama de fase representativo que no pertenece a ninguna sustancia en particular. Se pueden observar las distintas regiones en donde la sustancia se encuentra en un estado de agregación específico, por ejemplo sólido. La transición de un estado de agregación a otro normalmente se da en condiciones de equilibrio termodinámico entre los dos estados de agregación en cuestión y, para una presión dada, esto sólo ocurre a una temperatura específica. Esto se puede ver en la Figura a partir de **líneas de cambio de estado**, donde pueden coexistir dos estados de agregación en equilibrio termodinámico.

Por ejemplo se puede observar en la Figura 5.15a el diagrama de fase del agua. Vemos que para una presión de 1 atm, y una temperatura de 20 °C el estado de agregación es líquido. Mientras que para la misma presión, pero una temperatura de 150 °C el estado de agregación que muestra el diagrama de fases es gaseoso. Esto quiere decir que si a una presión de 1atm llevamos agua líquida de 20 °C a 150 °C,

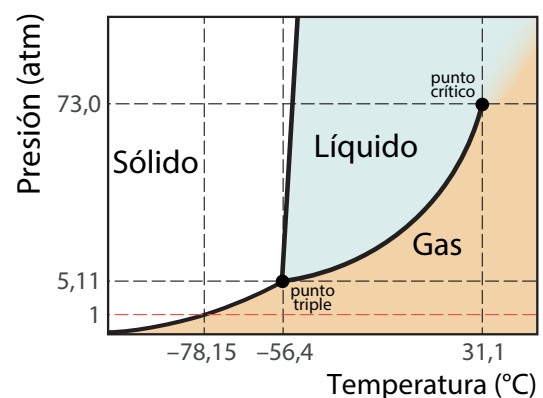


la misma cambiará de estado, es decir, hervirá. Por otra parte, supongamos que nuevamente tenemos agua a 1 atm y 20 °C (en estado líquido), pero en vez de dejar fija la presión dejamos fija la temperatura y disminuimos la presión. Si llevamos la sustancia a 20 °C pero 0,001 atm el diagrama de fase nos dice que estará en estado gaseoso. Por lo que es posible hervir agua tanto variando su presión o su temperatura<sup>3</sup>.

Al llevar agua líquida a una presión de 1 atm de 20 °C a 150 °C se tuvo que atravesar la línea de cambio de estado líquido-gaseoso en el diagrama de fase. Justo allí recordemos que existe un equilibrio de estados de agregación y la sustancia en cuestión **no cambiará ninguna de sus variables de estado hasta cambiar completamente de estado de agregación**. Es decir que en esta línea estarían conviviendo agua en estado líquido y gaseoso. El mismo análisis puede hacerse para cualquier cambio de estado.



(a) Diagrama de fase del  $H_2O$ .



(b) Diagrama de fase del  $CO_2$ .

Por último se pueden encontrar puntos característicos de los diagramas de fase. Uno de ellos es el **punto triple** dado por una presión y temperatura específica en donde la sustancia puede encontrarse conviviendo en los estados de agregación líquido, sólido y gaseoso. Estas condiciones son muy difíciles de encontrar en un laboratorio, por lo que se intenta acercarse lo mas posible al mismo modificando alguna de las variables de estado. Por otro lado se encuentra el llamado **punto crítico**, dado en la **temperatura crítica** y la **presión crítica** de una sustancia. A partir de estas condiciones de temperatura y presión, la sustancia se comporta de manera distinta y se lo considera en un nuevo estado de agregación.

Se muestra en la Figura 5.14b un diagrama de fases nuevamente representativo que no pertenece a ninguna sustancia en particular, pero de manera ampliada a otros estados de agregación menos encontrados en nuestro planeta ya que existen en condiciones muy particulares de presión y temperatura. Un ejemplo de esto es el **estado supercrítico** dado para algunas sustancias por ejemplo el  $CO_2$  como se muestra en la Figura 5.15b. Como se dijo anteriormente, a partir de la temperatura crítica y la presión crítica se puede encontrar este estado. El mismo comparte características tanto de líquido como de gas.

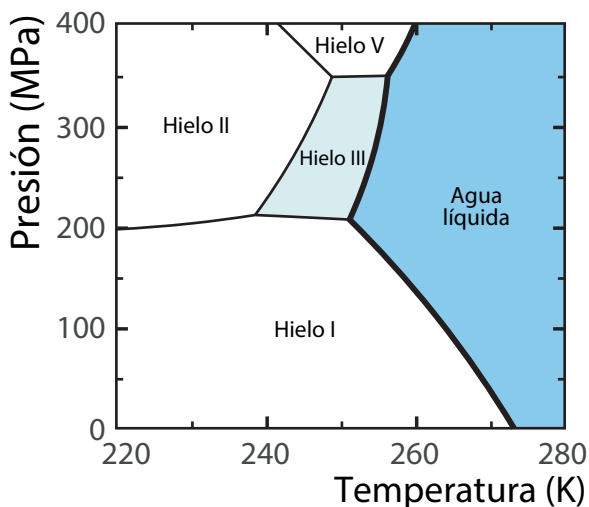
Otro estado de agregación particular son los **condensados** que se obtiene a temperaturas cercanas al cero absoluto, ejemplo de esto es el condensado de Bose-

<sup>3</sup>También es posible cambiar de estado de agregación variando ambas variables de estado.

Física IV

Einstein. Otro estado, que suele considerarse el cuarto estado de agregación, es el **Plasma**. El 99 % del Universo está dado en este estado. Se lo puede observar en los rayos de las tormentas o el propio fuego de la hornalla de la cocina. El mismo está compuesto por iones y electrones moviéndose a altas velocidades. Por último se comentará el estado de **crystal líquido**. Una sustancia en este estado de agregación comparte características de sólidos y líquidos.

Pero ¿por qué se llaman diagramas de fase y no diagramas de estado de agregación? El término **fase** de la materia se refiere a una porción de materia o a una zona o región dentro de un sistema en la que las propiedades físicas y químicas son uniformes u homogéneas. Parecería un concepto similar al de estado de agregación pero no necesariamente lo es. Por ejemplo el agua en estado gaseoso, es decir, el vapor de agua, es al mismo tiempo una fase, ya que el vapor de agua es esencialmente homogéneo. Lo mismo podemos decir del agua líquida, pero no así del hielo. En la Figura 5.16 podemos ver el diagrama de fase del agua para una porción particular de presión y temperatura. Está indicado el estado de agregación *líquido* del agua, pero el estado de agregación *sólido* está dividido en *hielo I*, *hielo II*, *hielo III* y *hielo V*. Cada uno de ellos es una fase de agua en estado de agregación sólido. Esto es debido a que tienen características físico-químicas distintas entre ellos. De hecho el hielo se puede encontrar en un total de dieciséis fases diferentes.



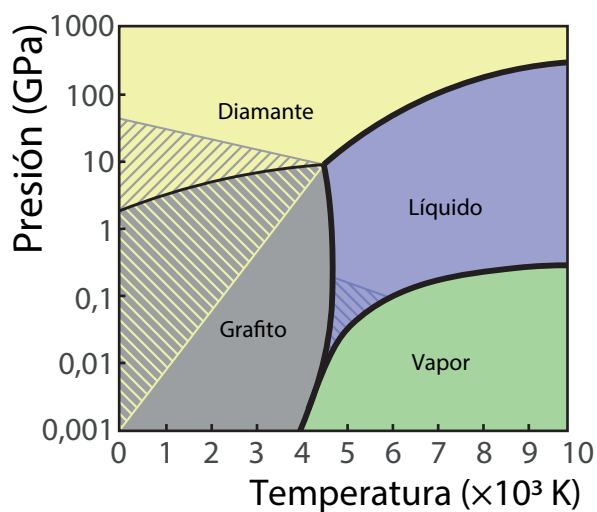
Estado de agregación	Fase
Gaseoso	Gaseosa
Líquido	Líquida
Sólido	Hielo I
	Hielo II
	Hielo III
	Hielo IV
	Hielo V
	...

Figura 5.16: Diagrama de fase del H<sub>2</sub>O ampliado.

De igual manera se puede diferenciar las distintas fases del carbono en el mismo estado de agregación sólido. En la Figura 5.17 se puede observar su diagrama de fases. Vemos que para bajas presiones la fase de la estructura sólida del carbono es llamada **grafito**, mientras que para altas presiones encontramos la fase **diamante**. Es fácilmente diferenciable el grafito y el diamante tanto de manera microscópica como macroscópica. La estructura microscópica de la fase le da las características macroscópicas. En este caso por ejemplo, el grafito tiene una estructura de finas capas de carbono separadas entre sí, mientras que el diamante tiene una estructura donde cada átomo de carbono está ligado a otros cuatro formando tetraedros. Esto hace que el grafito sea un material suave conductor de la electricidad, mientras que



el diamante es uno de los materiales mas duros del planeta y un muy buen aislante eléctrico.



Estado de agregación	Fase
Gaseoso	Gaseosa
Líquido	Líquida
Sólido	Grafito
	Diamante
	...

**Figura 5.17:** Diagrama de fase del Carbono.

## Problemas y Cuestiones

### Gases Ideales

#### Cuestiones

1. Un material común para acolchar objetos en los paquetes está hecho de burbujas de aire atrapadas entre hojas de plástico. Este material es más efectivo para evitar que los contenidos del paquete se muevan dentro del empaque en a) un día caliente, b) un día frío, c) días calientes o fríos.
2. En un día de invierno enciende su horno y la temperatura del aire dentro de su casa aumenta. Suponga que su casa tiene la cantidad normal de fuga entre el aire interior y el aire exterior. ¿El número de moles de aire en su habitación a la temperatura más alta a) es mayor que antes, b) menor que antes o c) igual que antes?
3. Dos contenedores mantienen un gas ideal a la misma temperatura y presión. Ambos retienen el mismo tipo de gas, pero el contenedor B tiene el doble de volumen que el contenedor A.
  - a) ¿Cuál es la energía cinética traslacional promedio por molécula en el contenedor B? a) El doble que el contenedor A, b) la misma que el contenedor A, c) la mitad que el contenedor A, d) es imposible de determinar.
  - b) Entre las mismas opciones de la pregunta anterior describa la energía interna del gas en el contenedor B.

#### Problemas

##### Ecuación de Estado de los Gases Ideales

1. Si 2 g de  $N_2$  ( $M_{N_2} = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) a  $27^\circ\text{C}$  ocupan un volumen de 2 L
  - a) ¿Cuál es su presión?
  - b) Si la presión se duplica y la temperatura se eleva hasta  $127^\circ\text{C}$ , calcule el volumen final.

R) a) 89 078 Pa, b)  $1,33 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
2. ¿Cuál es la masa de  $1 \text{ m}^3$  de  $N_2$  ( $M_{N_2} = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) a  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  y  $20^\circ\text{C}$ ?

R) 1164,8 g
3. ¿Cuál es la densidad relativa (al agua) del  $O_2$  ( $M_{O_2} = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) a  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  y  $0^\circ\text{C}$ ?

R)  $1,43 \times 10^{-3}$



4. Un litro de helio ( $M_{He} = 4 \frac{g}{mol}$ ), a la presión de 202 600 Pa y a la temperatura de 27 °C, se calienta hasta que la presión y el volumen se dupliquen.

- a) ¿Cuál es la temperatura final?  
b) ¿Cuántos gramos de helio hay?

R) a) 927 °C, b) 0,325 g

5. Un matraz contiene 1 g de  $O_2$  ( $M_{O_2} = 32 \frac{g}{mol}$ ) a la presión absoluta de 10 atm y a la temperatura de 47 °C. Al cabo de cierto tiempo se encuentra que, a causa de un escape, la presión ha descendido a  $\frac{5}{8}$  de su valor inicial y la temperatura ha bajado a 27 °C.

- a) ¿Cuál es el volumen del matraz?  
b) ¿Qué masa de  $O_2$  se ha escapado entre las dos observaciones?

R) a)  $8,2 \times 10^{-5} m^3$ , b) 0,33 g

6. Una burbuja de aire de 5 cm de radio se eleva desde el fondo de un lago de 20,4 m de profundidad. La temperatura en el fondo del lago es 7 °C y la temperatura en la superficie 27 °C. ¿Cuál es el radio de la burbuja cuando alcanza la superficie?

R) 7,36 cm

7. El submarino Squalus se hundió en un punto en donde la profundidad era 72 m. La temperatura en la superficie era 27 °C y en el fondo 7 °C. La densidad del agua de mar es  $1,081 \frac{kg}{dm^3}$ .

- a) Si una campana de buzo que tiene forma de cilindro de 2,4 m de altura, abierto por el fondo y cerrado por su parte superior, se hace descender a dicha profundidad, ¿qué altura alcanzará el agua dentro de ella cuando llegue al fondo?  
b) ¿A qué presión manométrica ha de comprimirse el aire suministrado a la campana cuando se encuentre en el fondo, para expulsar completamente el agua?

R) a) 2,141 m, b) 763 753,6 Pa

### Teoría Cinética de los Gases Ideales

8. Un recipiente con un volumen de  $0,002 m^3$  posee  $10^{23}$  moléculas de hidrógeno ( $M_{H_2} = 2 \frac{g}{mol}$ ), la presión en su interior es de  $2 \times 10^5$  Pa. Calcula:

- a) La temperatura del gas.  
b) La media cuadrática de la velocidad de las moléculas.

### Física IV

- c) La energía cinética total de traslación de estas moléculas.  
R) a) 289,85 K, b) 1901  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , c) 600 J
9. a) Calcula la media cuadrática de la velocidad de las moléculas de helio a 300 K ( $M_{\text{He}} = 4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).  
b) ¿A qué temperatura las moléculas de  $\text{O}_2$  ( $M_{\text{O}_2} = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) tendrán la misma velocidad cuadrática media?  
R) a) 1367,65  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , b) 2400 K
10. A 273 K de temperatura y  $1 \times 10^3$  Pa de presión, la densidad de un gas ideal es  $1,24 \times 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .  
a) Calcula la media cuadrática de la velocidad para las moléculas del gas.  
b) Encuentra la masa molar del gas.  
R) a) 492  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , b) 28,13  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
11. Un recipiente con un volumen de  $1 \text{ dm}^3$  contiene  $\text{O}_2$  ( $M_{\text{O}_2} = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) a la temperatura de  $0^\circ\text{C}$  y una presión de  $1,013 \times 10^5$  Pa. Calcula:  
a) Energía cinética de traslación total de las partículas.  
b) Energía cinética media de traslación de las partículas.  
R) a) 151,9 J, b)  $5,65 \times 10^{-21} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$
12. a) Calcula la media cuadrática de la velocidad de un átomo de argón si un mol de este gas se encuentra en un recipiente de  $1 \text{ dm}^3$  a una presión de  $1,013 \times 10^6$  Pa ( $M_{\text{Ar}} = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).  
b) Compara el resultado con la media cuadrática de la velocidad del gas helio en las mismas condiciones ( $M_{\text{He}} = 4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).  
R) a) 275,8  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , b) 872,16  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$
13. En la superficie del Sol la temperatura es aproximadamente de 6000 K y todas las sustancias se comportan como gases ideales. De los datos obtenidos por el espectro luminoso es sabido que la mayoría de los elementos están presentes en el Sol.  
a) ¿Cuál es la energía cinética media de traslación de un átomo en la superficie del Sol?  
b) ¿Cuál es el entorno de variación de velocidades cuadráticas medias en la superficie del Sol si los átomos presentes varían desde el hidrógeno atómico ( $M_{\text{H}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) hasta el uranio ( $M_{\text{U}} = 238 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).  
R) a)  $1,242 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$ , b) entre 12 233  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$  y 793  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$



## Sustancias Reales

### Van der Waals

1. Los parámetros de Van der Waals para el sulfuro de hidrógeno gaseoso ( $H_2S$ ) son:  $a = 0,448 \frac{Jm^3}{mol^2}$  y  $b = 4,29 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$ .

a) Determine la temperatura de 1 mol de  $H_2S$  gaseoso dentro de un recipiente de  $2,59 \times 10^{-3} m^3$  sometido a una presión de  $9,8 \times 10^5 Pa$  usando la ecuación del gas ideal y la de Van der Waals

b) ¿Cuál ecuación da una temperatura menor? ¿Por qué?

R) a) GI: 312,05 K, VdW: 300,29 K b) VdW da una temperatura 3,8 % mas baja

2. Para el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) gaseoso, las constantes de la ecuación de Van der Waals son:  $a = 0,364 \frac{Jm^3}{mol^2}$  y  $b = 4,27 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$ .

a) Si 1 mol de  $CO_2$  gaseoso a 350 K se confina a un volumen de  $400 cm^3$ , calcule la presión del gas usando la ecuación del gas ideal y la de Van der Waals

b) ¿Cuál ecuación da una presión menor? ¿Por qué?

c) Suponga que el gas se mantiene a la misma temperatura mientras se expande hasta un volumen de  $4000 cm^3$ . Calcule nuevamente los ítems anteriores.

R) a) GI:  $7,28 \times 10^6 Pa$ , VdW:  $5,87 \times 10^6 Pa$  b) VdW da una presión 20 % mas baja  
c) GI:  $7,28 \times 10^5 Pa$ , VdW:  $7,13 \times 10^5 Pa$ , VdW da una presión 2,1 % mas baja

### Diagramas de fase

3. Determine el estado de agregación del  $CO_2$  a una presión de 7 091 000 Pa y una temperatura de 273 K.
4. Determine el estado de agregación del agua a una presión de 1 atm y una temperatura de 373 K.
5. Determine la fase y el estado de agregación del carbono a 1 atm de presión y a una temperatura de 2000 K. ¿A que presión debería llevarse para obtener diamante? ¿Es posible esto realmente?
6. Se coloca 1 mol de agua en estado gaseoso en un recipiente de  $0,04 m^3$ . Si se produce una disminución de temperatura hasta llegar a 243 K. Determine el estado de agregación del agua dentro del recipiente.

R) GI:  $p=0.5Atm$

### Física IV

7. Se introduce en un recipiente de 2 L, 2,5 kg de  $CO_2$  gaseoso que se encuentra a una temperatura de  $27^\circ C$ . Sabiendo que  $M_{CO_2} = 44 \frac{g}{mol}$  ¿en que estado de agregación se encuentra esta sustancia?  
R) GI:  $p=70Atm$
8. Realice la curva teórica temperatura en función del tiempo para el enfriamiento del agua a una presión fija de 101 300 Pa desde  $101^\circ C$  hasta  $1^\circ C$ .
9. Realice la curva teórica temperatura en función del tiempo para el calentamiento del agua a una presión fija de 300 MPa desde 240 K hasta 270 K.