

## PROPIEDADES DE MATERIALES.

Recordemos el gas ideal:

- a) La ecuación mecánica de estado es  $PV = NRT$ .
- b) La energía molar es únicamente función de la temperatura.
- c) El potencial de Helmholtz ( $F$ ) para un sistema multicomponentes es aditivo sobre cada componente.

$$F(T, V, N_1, \dots, N_r) = F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2) \\ + \dots + F_r(T, V, N_r)$$

La energía de cada componente está dada (propiedad b)

$$U_j = N_j u_j(T)$$

Que se puede expresar en función de la capacidad calorífica a volumen constante:

$$U_j = N_j u_{j,0} + N_j \int_{T_0}^T c_{v,j}(T') dT'$$

De forma análoga, la entropía se expresa ( a partir de  $c_v(T)$ ) como:

$$S_j = N_j s_{j0} + N_j \int_{T_0}^T T'^{-1} c_{v,j}(T') dT' + N_j R \ln \left( \frac{v}{v_0} \frac{N_0}{N_j} \right)$$

Finalmente la energía libre de Helmholtz está dada por :

$$F(T, V) = \sum_j U_j(T) - T \sum_j S_j(T, V) = U - TS$$

Luego las características de un gas ideal multicomponentes están dadas por las **capacidades caloríficas molares** de cada uno de sus componentes.

La entropía de un gas multicomponentes es (recordad la entropía de mezcla):

$$\begin{aligned} S &= \sum_j S_j = \sum_j N_j \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} c_{v,j}(T') dT' + \sum_j N_j R \ln \left( \frac{v}{v_0} \frac{N_0}{N_j} \right) \\ &= N \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} \bar{c}_v(T') dT' + NR \ln \frac{v}{v_0} - NR \sum_j x_j \ln x_j \end{aligned}$$

**Capacidad calorífica molar de un gas ideal:** Los átomos o moléculas no interaccionan entre sí pero tienen estructura interna.

**Física Estadística: Equipartición de la Energía.** Cada término cuadrático del Hamiltoniano contribuye con  $\frac{1}{2} kT$  a la energía de cada partícula ( y por tanto  $\frac{1}{2} R$  a  $C_v$ ). Podemos tener varias contribuciones:

- Energía Cinética:  $\frac{1}{2}m (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ . Contribuye con  $\frac{3}{2} R$
- Energía de rotación:  $\frac{1}{2} I \omega$  por eje de rotación. Cada uno contribuye con  $\frac{1}{2} R$ .
- Energía de vibración:  $\frac{1}{2}m p_r^2 + \frac{1}{2} K r^2$ . Cada modo de vibración da  $R$  (cinet. + pot.)

Molécula diatómica: 3 traslaciones + 2 rotaciones + 1 vibración.

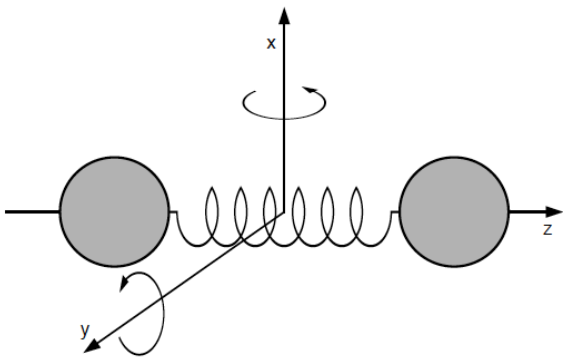
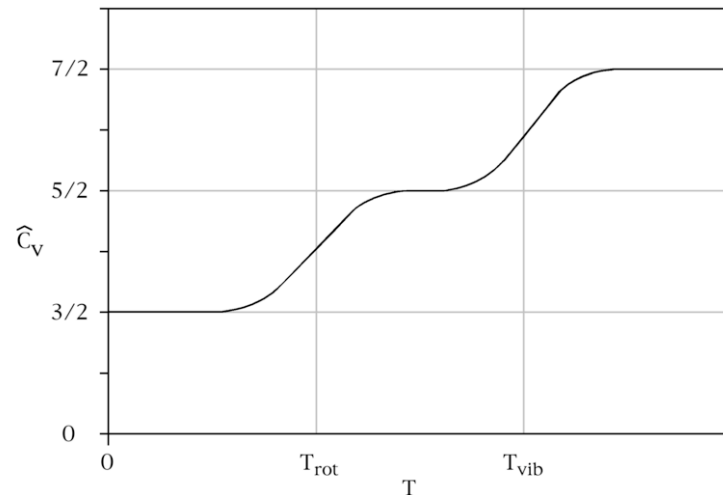


Figure 6.5: A schematic representation of a diatomic molecule.



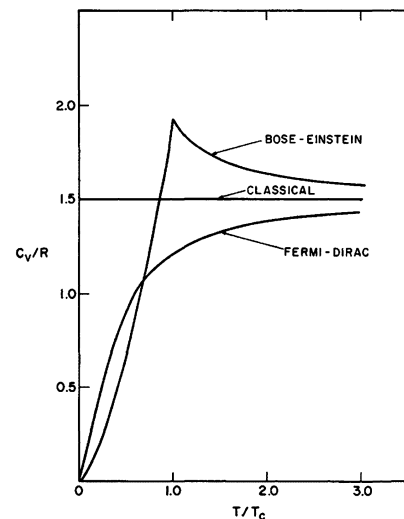
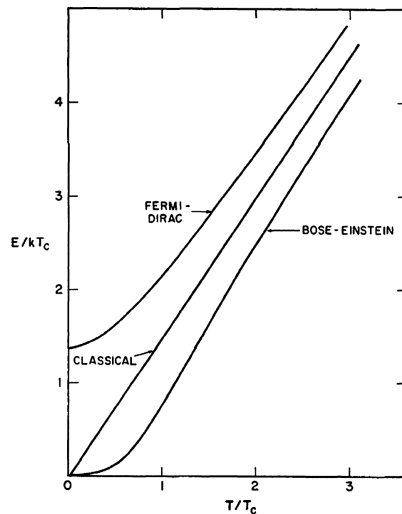
A temperatura altas contribuyen todos. Pero, ¿qué pasa a temperaturas bajas ?

Cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $C_V \rightarrow 0$  ( es una consecuencia del postulado de Nerst, Callen cap 11).  
Luego la aproximación del gas ideal clásico no es válida. ¿por qué falla ?

- Condensación en un líquido o sólido.
- Efectos cuánticos ( distancia entre partículas  $\approx$  longitud de onda de de Broglie ).  
Dependiendo del comportamiento cuántico (fermiones o bosones)

Gas ideal de Fermi (estadística de Fermi-Dirac).  $C_V \approx T$  ( a baja T)

Gas ideal de Bose (estadística de Bose-Einstein).  $C_V \approx T^{3/2}$  o  $T^3$  ( a baja T)



## Reacciones químicas en gases ideales: Ley de acción de masas.

Consideremos los potenciales químicos de las sustancias que reaccionan:

$$\mu_j = RT \left[ \phi_j(T) + \ln P + \ln x_j \right]$$

La condición de equilibrio para la reacción es:  $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

Luego: 
$$\sum_j \nu_j \ln x_j = - \sum_j \nu_j \ln P - \sum_j \nu_j \phi_j(T)$$

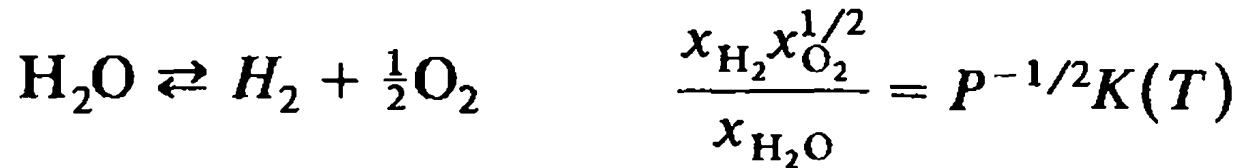
Definimos la constante de equilibrio (dependiente de P)

$$\ln K(T) \equiv - \sum_j \nu_j \phi_j(T)$$

Y la ley de acción de masas

$$\prod_j x_j^{\nu_j} = P^{-\sum_j \nu_j} K(T) = K_e(T, P)$$

Ejemplo: disociación del agua a 2000 K y 1 Mpas. Ponemos dos moles de agua y sabemos que la constante de disociación es  $K=0.0877 \text{ Pa}^{1/2}$ .



En el equilibrio

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - \Delta\tilde{N} \quad N_{\text{H}_2} = \Delta\tilde{N} \quad N_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \Delta\tilde{N}$$

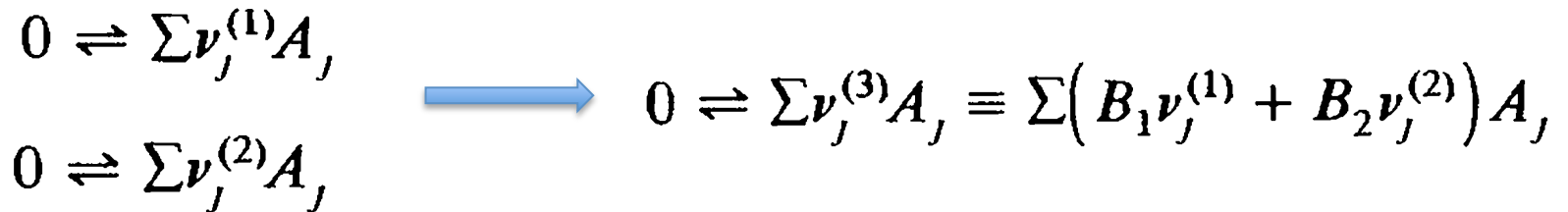
$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 - \Delta\tilde{N}}{2 + \frac{1}{2} \Delta\tilde{N}} \quad x_{\text{H}_2} = \frac{\Delta\tilde{N}}{2 + \frac{1}{2} \Delta\tilde{N}} \quad x_{\text{O}_2} = \frac{\frac{1}{2} \Delta\tilde{N}}{2 + \frac{1}{2} \Delta\tilde{N}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(\Delta\tilde{N})^{3/2}}{(2 - \Delta\tilde{N})(2 + \frac{1}{2} \Delta\tilde{N})^{1/2}} = P^{-1/2} K(T)$$

Las constantes de equilibrio son aditivas (“logarítmicamente”):



En general, si tenemos dos reacciones,



$$\begin{array}{l}
 \ln K_1(T) = -\sum \nu_j^{(1)} \phi_j(T) \\
 \ln K_2(T) = -\sum \nu_j^{(2)} \phi_j(T)
 \end{array}
 \longrightarrow
 \ln K_3(T) = B_1 \ln K_1(T) + B_2 \ln K_2(T)$$

## Constante de equilibrio y calor de reacción: Relación de van't Hoff.

Obtuvimos el calor de reacción como:

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} (\sum \nu_j \mu_j)_{P, N_1, N_2},$$

Insertando el potencial químico  $\mu_j$

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} (RT \sum \nu_j \phi_j + RT \sum \nu_j \ln P + RT \sum \nu_j \ln x_j)$$

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -\sum \nu_j \mu_j - RT^2 \frac{d}{dT} \sum \nu_j \phi_j$$

 = 0 en equilibrio

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K(T)$$

**Relación de van't Hoff:** permite calcular el calor de reacción con la entalpia de formación o viceversa.



## Más allá del gas ideal: Desarrollo del virial.

Para densidades pequeñas ( $\rho = 1/v \rightarrow 0$ ) los gases tienden al gas ideal. Las desviaciones las podemos poder como un desarrollo en serie de  $1/v$ .

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \left( 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \right)$$

Este es el desarrollo del virial y  $B(T)$ ,  $C(T)$  etc ...son el segundo, tercer etc coeficiente del virial. A partir de aquí se puede obtener otras funciones

$$f = f_{\text{ideal}} + RT \left[ \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{2v^2} + \frac{D(T)}{3v^3} + \dots \right]$$

$$c_v = c_{v,\text{ideal}} + RT \left[ \frac{1}{v} \frac{d^2(BT)}{dT^2} + \frac{1}{2v^2} \frac{d^2(CT)}{dT^2} + \frac{1}{2v^3} \frac{d^2(DT)}{dT^2} + \dots \right]$$

$$u = u_{\text{ideal}} + RT^2 \left[ \frac{1}{v} \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2v^2} \frac{dC}{dT} + \frac{1}{3v^3} \frac{dD}{dT} + \dots \right]$$

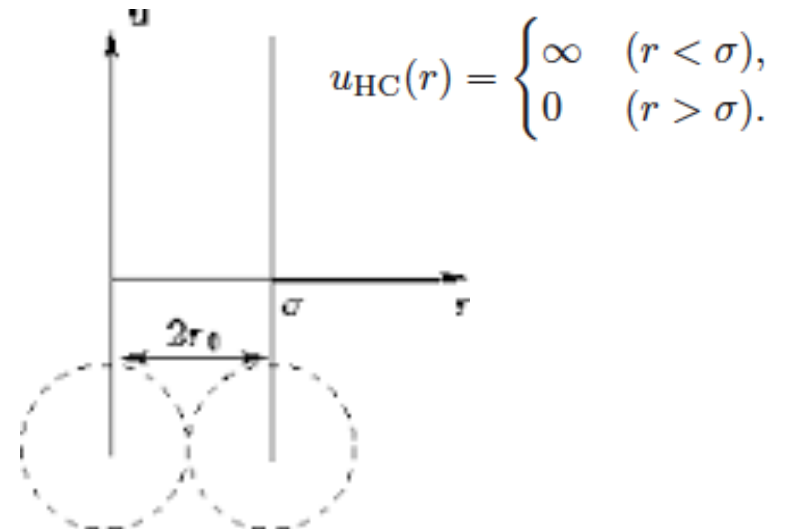
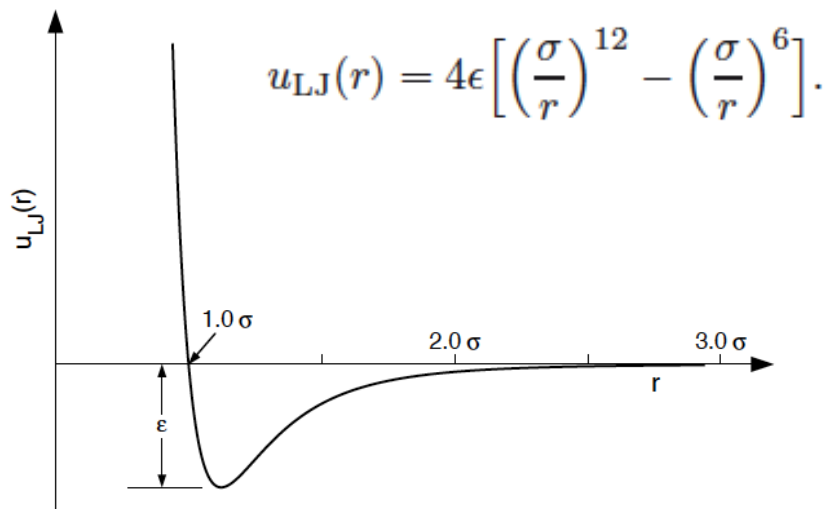
Desde el punto de vista microscópico los coeficientes del virial están relacionados con las interacciones intermoleculares.

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

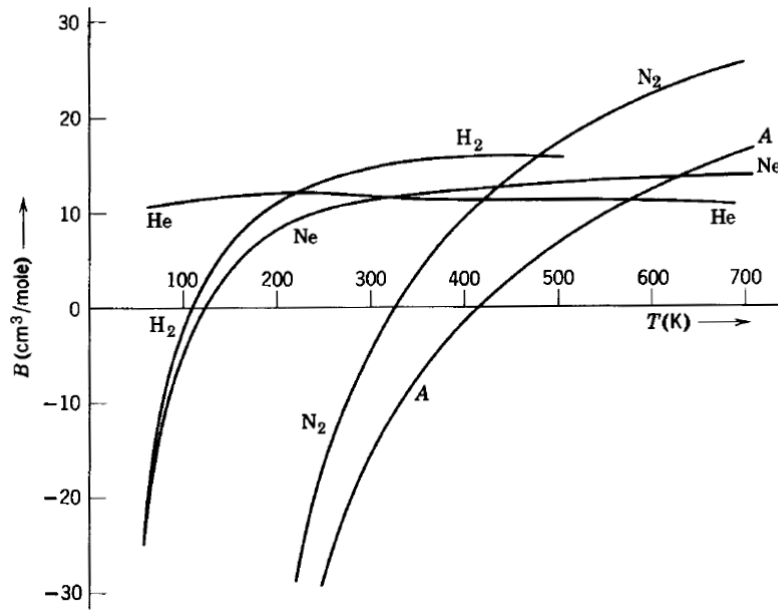
$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3,$$

$$B_4(T) = -\frac{1}{8V} \int (3f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} + 6f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} f_{13} + f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} f_{13} f_{24}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4,$$

donde  $f_{ij} = f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  y  $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ . (función de Mayer)



## Segundo coeficiente del virial B(T)



$$B = B_0 - \frac{B_1}{T}$$

Comprobad que este coeficiente de virial lleva a la ecuación de van der Waals.  
En ese caso ¿qué son  $B_0$  y  $B_1$  ?

## Propiedades de las disoluciones: Presión Osmótica y Ley de Raoult.

Consideremos un fluido (de una sola componente) con potencial químico  $\mu_1^0(T, P)$ . Añadimos un segundo componente (soluto) en pequeña cantidad ( $N_2 \ll N_1$ ).

$$G(T, P, N_1, N_2) \approx N_1 \mu_1^0(P, T) + N_2 \psi(P, T) + N_1 RT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

La ecuación anterior constituye una aproximación empírica a la función de Gibbs de la mezcla. Desarrollando en función de  $N_2/N_1$  y despreciando  $N_2$  frente a  $N_1$ .

$$G(T, P, N_1, N_2) \approx N_1 \mu_1^0(P, T) + N_2 \psi(P, T) - N_2 RT + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1}$$

$$\dot{\mu}_1(P, T, x) = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_1^0(P, T) - xRT$$

$$\mu_2(P, T, x) = \frac{\partial G}{\partial N_2} = \psi(P, T) + RT \ln x$$

Supongamos ahora que tenemos una membrana permeable al solvente (p.e agua) y no al soluto (p.e. sal común o azúcar) que separa dos regiones, una con solvente puro y otra con solvente. La condición de equilibrio correspondiente al solvente es:

$$\mu_1(P, T, 0) = \mu_1(P', T, X)$$

Donde P es la presión en el lado del solvente puro y P' en el otro.

$$\mu_1(P, T, 0) = \mu_1(P', T, 0) - xRT$$

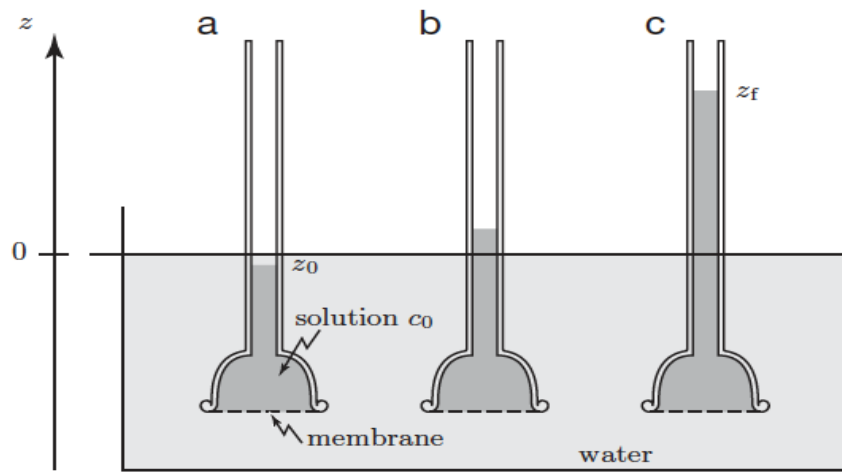
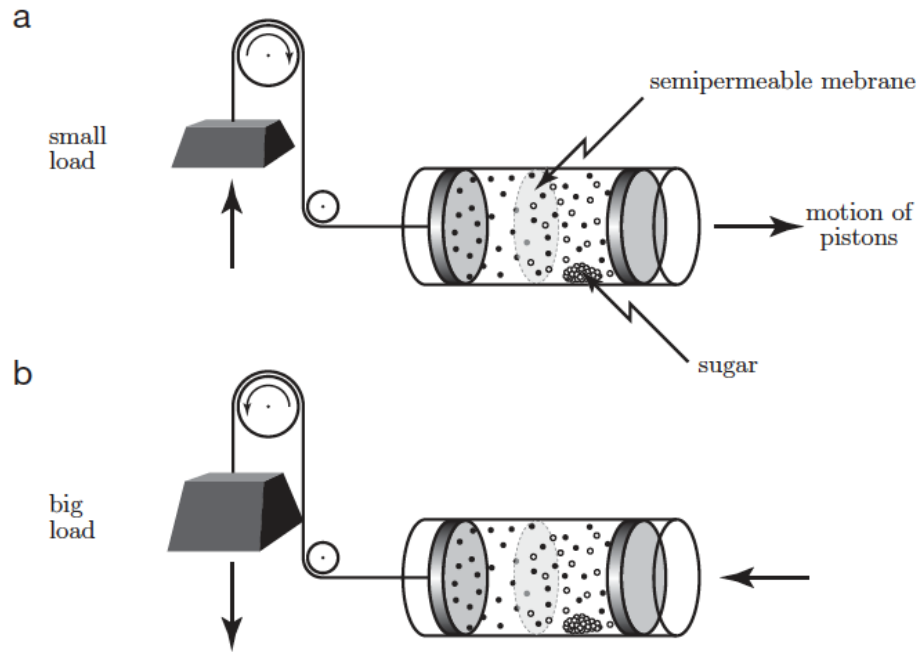
$$\mu_1(P', T, 0) = \mu_1(P, T, 0) + \frac{\partial \mu_1(P, T, 0)}{\partial P} \times (P' - P)$$

$$= \mu_1(P, T, 0) + (P' - P)v$$

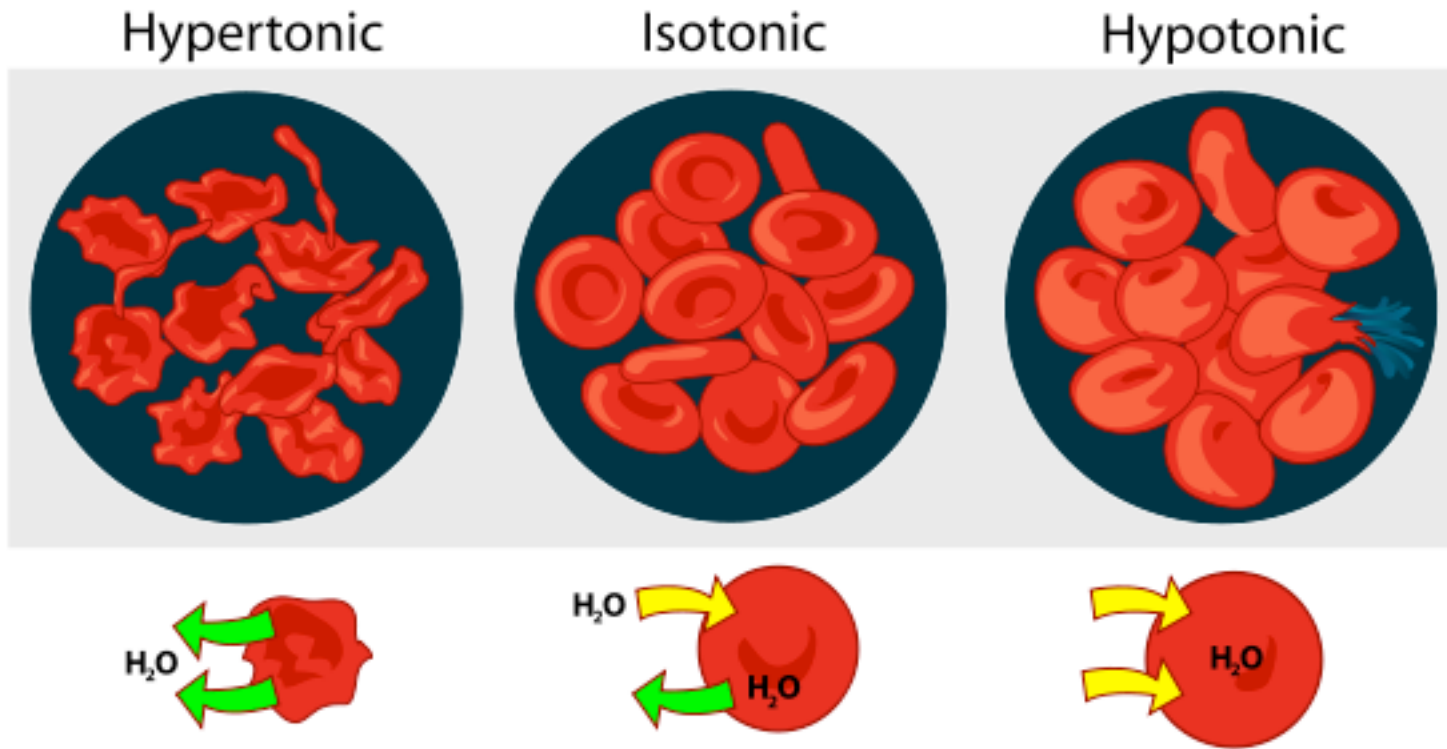
$$(P' - P)v = xRT \quad \text{y multiplicando por } N_1$$

$$V\Delta P = N_2RT$$

Es la **expresión del van't Hoff** para la **presión osmótica**. El solvente se comporta como un gas ideal.



La presión osmótica determina el volumen de las células.



Reducción de la presión de vapor por la adición de un soluto no volátil. En ausencia de soluto tenemos

$$\mu^{liq}(P, T) = \mu^{gas}(P, T)$$

Cuando añadimos el soluto a la fase líquida

$$\mu^{liq}(P', T) - xRT = \mu^{gas}(P', T)$$

$$\begin{aligned} \mu^{liq}(P', T) &= \mu^{liq}(P, T) + v^{liq}(P, T) \times (P' - P) \\ \mu^{gas}(P', T) &= \mu_1^{gas}(P, T) + v^{gas}(P, T) \times (P' - P) \end{aligned} \quad P' - P = - \frac{xRT}{v_g - v_l}$$

Si hacemos la aproximación  $v_g \gg v_l$  y suponemos el gas ideal.

$$\frac{\Delta P}{P} \approx -x$$

**Ley de Raoult.** La incorporación de un soluto al líquido disminuye la presión de vapor y por tanto la temperatura de ebullición.