
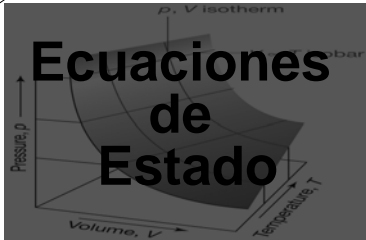


Termodinámica de Procesos Minerales  
**TEMA 2**

Introducción

## Objetivos Docentes

- Reconocer la existencia de relaciones empíricas entre las diferentes magnitudes macroscópicas que pueden medirse experimentalmente y que caracterizan el estado de un sistema termodinámico.
- Reconocer que estas magnitudes independientes pueden expresarse en la forma de ECUACIONES DE ESTADO.
- Comprender qué es una ecuación de estado, así como sus limitaciones y rango de aplicación, mediante ejemplo del desarrollo histórico de la ecuación de estado de los gases ideales y reales.
- Presentar algunas nociones sobre ecuaciones de estado de los sólidos.
- Ver algunas aplicaciones prácticas de las ecuaciones de estado.

Ecuación de Estado: Dependencia entre magnitudes

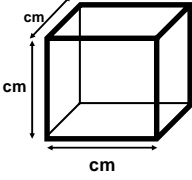
### Estado de un sistema termodinámico

- El estado de una sustancia viene definido por el valor de sus propiedades físicas.
- Dos muestras de la misma sustancia que tienen el mismo valor de sus propiedades físicas están en el mismo estado.
- Pero, ¿cuántas propiedades físicas se necesitan especificar para describir completamente el estado de una sustancia?
  - Masa
  - Presión
  - Volumen
  - Energía
  - Densidad
  - Color, etc...

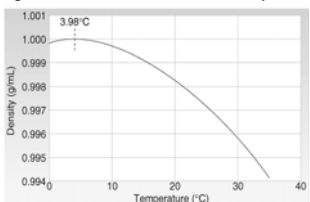
Matemáticamente: ¿Son todas las propiedades independientes?

Ecuación de Estado: Dependencia entre magnitudes

### Ejemplo de Relación entre Magnitudes: Masa, Volumen, Densidad, Temperatura

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}}$$


Agua : Variación de la densidad con la temperatura



- La experiencia nos dice que todas las magnitudes termodinámicas **NO** son independientes

Ecuación de Estado

### Estado de un sistema termodinámico

- El ESTADO de una sustancia viene definido por el valor de sus propiedades físicas.
- La experiencia nos dice que todas las magnitudes termodinámicas **NO** son independientes.
- El ESTADO termodinámico de un sistema se define especificando el valor del número mínimo de magnitudes físicas macroscópicas a partir del cual el resto de las las magnitudes del sistema quedan determinadas.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

### ECUACIÓN DE ESTADO: Definición

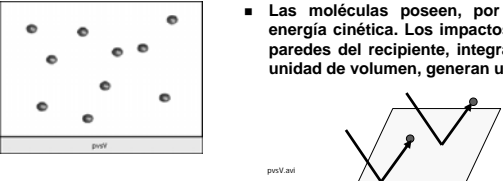
- La ECUACION DE ESTADO es una función que establece las relaciones entre el número mínimo de magnitudes que definen el estado del sistema y los valores posibles que estas pueden tener.
- Una ECUACION DE ESTADO de una sustancia es una ecuación fundamental o constitutiva. Es decir, es una relación entre varias magnitudes físicas que es *específica para esa sustancia*, y *no se deriva directamente de una ley física*. Combinada con otras ecuaciones puede constituir una ley física.
- La ECUACION DE ESTADO son en su mayoría ecuaciones fenomenológicas. Es decir, son ecuaciones que integran las relaciones entre magnitudes físicas determinadas empíricamente.
- Como ilustración de como se deriva una ECUACION DE ESTADO, veremos la Ecuación de Estado de los Gases Ideales.

*Magnitudes Termodinámicas: Magnitudes - Presión*

### Presión de un Gas: Interpretación Microscópica

**GAS EN UN RECIPIENTE**

- A nivel microscópico un gas "ideal" puede concebirse como compuesto por bolas esféricas en movimiento.
- Las moléculas poseen, por tanto, una energía cinética. Los impactos contra las paredes del recipiente, integrándolas por unidad de volumen, generan una presión.

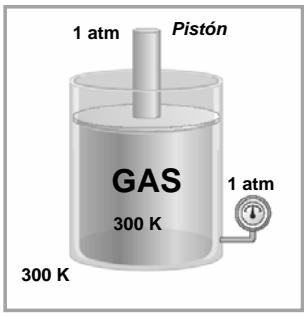


$$\text{Energía} \rightarrow \text{Julio} = N \times m = \frac{N \times m}{m^3} = \frac{N}{m^2} = Pa \leftarrow \text{Presión}$$

*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Derivación de las Ecuaciones de Estado: La Leyes de los Gases Ideales o Perfectos

**GAS CONFINADO EN UN RECIPIENTE**




En EQUILIBRIO MECÁNICO Y TÉRMICO

### ¿Cómo varía el Volumen (V) en función de

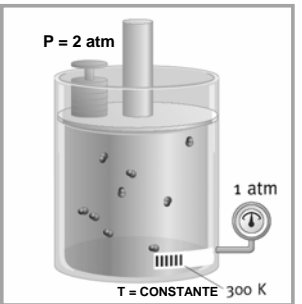
- Presión (p)
- Temperatura (T)
- Número de partículas (n) ?

*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Relación entre Volumen y Presión: Ley de Boyle I




- ✓ Sistema cerrado (n=constante)
- ✓ Temperatura constante



*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Relación entre Volumen y Presión Ley de Boyle



- ✓ Sistema cerrado (n=constante)
- ✓ Temperatura constante

$$V \propto \frac{1}{P} \Leftrightarrow P \propto \frac{1}{V}$$


El Volumen es inversamente proporcional a la Presión  
o  
La Presión es inversamente proporcional al Volumen

$$P \cdot V = \text{constante}$$

Al comprimir el volumen a la mitad, el número de impactos de las moléculas con la pared se duplica y, por tanto, su presión interna se duplica para alcanzar el equilibrio mecánico, igualando así la presión externa. El pistón deja de moverse.

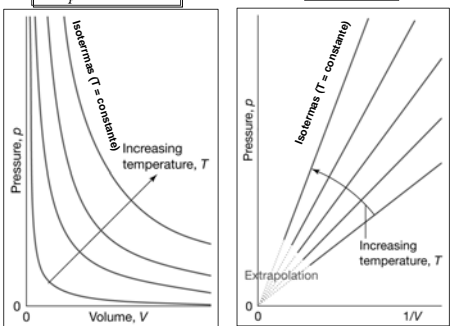
*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Relación entre Volumen y Presión: Gráficos de la Ley de Boyle




$V = \frac{1}{p} \rightarrow \text{Hiperbola}$

$P \propto \frac{1}{V}$

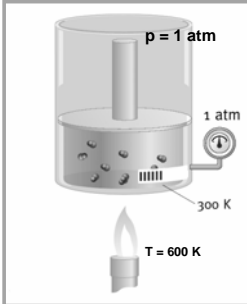


*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Relación entre Volumen y Temperatura: Ley de Gay Lussac

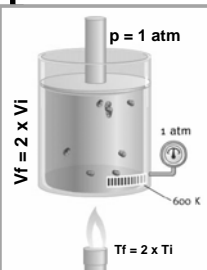


- ✓ Sistema cerrado (n=constante)
- ✓ Presión constante



Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación entre Volumen y Temperatura : Ley de Gay Lussac**



✓ Sistema cerrado (n=constante)  
✓ Presión constante


$$V = \text{constante} \times T$$

**El volumen aumenta linealmente con la temperatura**  
La constante de proporcionalidad es la misma para todos los gases.

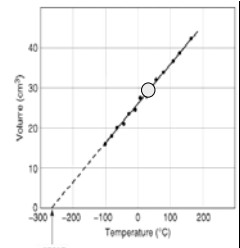
*Aumentando la temperatura aumenta la velocidad promedio de sus moléculas. Las moléculas aumentan la energía y el número de sus impactos contra el pistón. El resultado es un aumento de presión del gas que para equilibrarse con la presión externa desplaza el pistón.*

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación entre Volumen y Temperatura : Verificación de la Ley de Gay Lussac**



globo

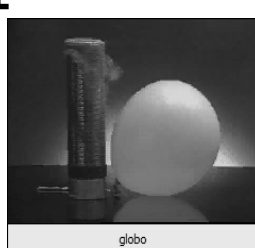


Al verter Nitrógeno líquido a 77 K sobre el globo (p=cte) disminuye su volumen casi a 0. Al dejarlo a temperatura ambiente vuelve a recuperar gradualmente su volumen inicial.

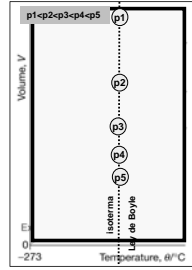
Predice que a -273.51 C, el Volumen del gas es 0.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación entre Volumen y Temperatura : Verificación de la Ley de Gay Lussac**



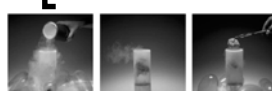
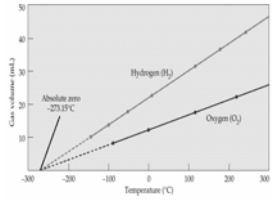
globo



El volumen de un gas, a presión constante, es una función lineal creciente que cuando se extrapola a 0 (V=0) siempre corta al eje de la Temperatura a -273.15 C.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación entre Volumen y Temperatura : Escala Kelvin de Temperatura**

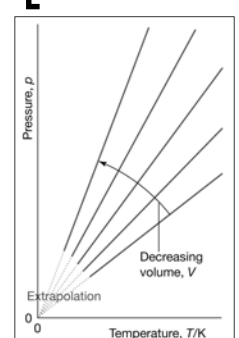



- Todo gráfico de la ley de Gay-Lussac intercepta el eje de la temperatura a -273.15 °C.
- Está comprobado para un gran número de gases (universal).
- Lord Kelvin propuso utilizar este valor como el cero de una escala absoluta de temperatura.
- 0 Kelvin (0 K) es la temperatura en la que el volumen de un gas ideal es cero, ya que cesa todo el movimiento molecular.

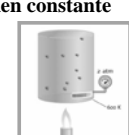
-273.15 C  
Cero Absoluto (0 K)

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Ley de Gay Lussac – Formulación Alternativa Relación entre Presión y Temperatura :**



**ALTERNATIVAMENTE**  
✓ Sistema cerrado (n=constante)  
✓ Volumen constante



$$p = \text{constante} \times T$$

**La presión aumenta linealmente con la temperatura.**  
La presión es cero cuando la temperatura es 0

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Ley de Gay-Lussac : Verificación en sistema abierto**



crucifan

*Al calentar la lata, el aire del interior se expande. Al ser un sistema abierto escapa y disminuye su presión interna. Al introducir la lata invertida en el agua se colapsa, ya que la presión del agua es superior a la presión de gas.*

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación con el número de moléculas : La ley de Avogadro**

✓ Sistema abierto (n= no es constante)  
 ✓ Presión constante, Temperatura constante

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación con el número de moléculas : La ley de Avogadro**

✓ Sistema abierto (n= no es constante)  
 ✓ Presión constante  
 ✓ Temperatura constante

$V = \text{constante} \times n$

El volumen de un gas es directamente proporcional al número de moléculas.

La constante de proporcionalidad es la misma para todos los gases.

Al doblar el número de moléculas, se duplica el número de impactos con el pistón, aumentando el doble su presión. El gas duplica su volumen elevando el pistón hasta igualar su presión con la presión externa.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Relación con el número de moléculas : La ley de Avogadro – Volumen Molar**

Volumen molar  $\rightarrow V_m = \frac{V}{n}$

A una P y T estándar, el volumen molar de un gas es aproximadamente el mismo independientemente de la identidad del gas.

TABLE 9.4 Standard Molar Volumes of Some Real Gases

Gas	Molar volume (L)
NH <sub>3</sub>	22.40
Ar	22.09
CO <sub>2</sub>	22.40
Cl <sub>2</sub>	22.06
F <sub>2</sub>	22.38
N <sub>2</sub>	22.40
H <sub>2</sub>	22.43
He	22.41

VOLUMENES MOLARES DE GASES COMUNES A CONDICIONES STANDARD

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Agrupando las relaciones entre magnitudes: La Ecuación de Estado de los Gases Ideales**

Leyes	V	p	T	n	función
Boyle	variable	variable	fijo	fijo	$V = \text{constante}/p$
Gay-Lussac	variable	fijo	variable	fijo	$V = \text{constante} \times T$
	fijo	variable	variable	fijo	$p = \text{constante} \times T$
Avogadro	variable	fijo	fijo	variable	$V = \text{constante} \times n$

¿Podemos combinar estas relaciones en una sola ecuación?

Ecuación de Estado de los Gases Ideales

$V \propto \text{constante} \times \frac{1}{p} \cdot T \cdot n \Rightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

R = Constante Universal de los Gases

Ecuaciones de Estado: Ecuación de Estado de los Gases Perfectos o Ideales

**Ecuación de Estado de los Gases Ideales (o de los Gases perfectos)**

$pV = n \cdot R \cdot T$

R = Constante Universal de los Gases  
 R = 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 R = 0.08206 L atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

- El estado de un gas puro ideal puede describirse completamente especificando: V, p, n y T. Sólo hay que especificar 3 variables, ya que la cuarta viene dada por la ecuación de estado.
- En un sistema CERRADO (n = constante), La ecuación de estado representa una superficie que establece los valores posibles de estas magnitudes y, por tanto, los estados posibles de un gas ideal puro.
- ES UNO DE LOS POCOS CASOS EN LOS QUE SE CONOCE EXPLICITAMENTE LA FORMA DE LA ECUACIÓN DE ESTADO.

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado

**Ecuación de Estado de los Gases Ideales**

$pV = n \cdot R \cdot T$

R = Constante Universal de los Gases  
 R = 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>  
 R = 0.08206 L atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

Fijando la composición, esta ecuación se representa como una superficie.

LEY DE BOYLE: Graph showing Pressure (p) vs Volume (V) with curves for increasing temperature (T). The product pV is constant for each isotherm.

LEY DE GAY-LUSSAC: Graph showing Pressure (p) vs Temperature (T) with lines for decreasing pressure (p). The ratio p/T is constant for each isobar.

*Ecuaciones de Estado: Definición de Ecuación de Estado*

**Ecuación de Estado:  
Definición y Propiedades I**

**AXIOMA** (hecho generalizado confirmado por la observación):  
Existe una ecuación, llamada **ECUACIÓN DE ESTADO**, que relaciona las magnitudes físicas de una sustancia y determina los estados posibles en los que esta puede existir.

- ✓ La existencia de una ecuación de estado, reduce el número de variables necesarias para describir el estado de una sustancia.
- ✓ En el caso de los GASES PERFECTOS, las variables termodinámicas independientes son sólo 3. Matemáticamente puede expresarse como:

$$V = f(n, p, T) \Leftrightarrow g(n, p, V, T) = 0$$

*Ecuaciones de Estado: Ecuación de Estado*

**Ecuación de Estado:  
Propiedades II**

$$V = f(n, p, T) \Leftrightarrow g(n, p, V, T) = 0$$

- La ecuación de estado existe para **TODAS** las sustancias.
- El tipo de función  $f(n, p, T, \text{etc.})$  es diversa y depende de la sustancia, pero su forma explícita sólo se conoce para algunas sustancias.
- La termodinámica, al ser una **teoría universal**, **NO PUEDE** predecir la ecuación de estado. Por lo que se debe de determinar **experimentalmente**.

*Ecuaciones de Estado: Procesos Termodinámicos*

**Estado y Procesos Termodinámicos en Equilibrio : Definición**

- Ecuación de Estado de una sustancia: Función que establece los valores posibles que pueden poseer las magnitudes del sistema cuando está en equilibrio termodinámico (térmico + mecánico + químico).
- Estado de un Sistema: Un punto en la superficie de la ecuación de estado, definido por un único valor de las variables de estado.
- Cuando un sistema pasa de un estado inicial de equilibrio a un estado final también de equilibrio por una sucesión de estados sobre la superficie de estado se dice que ha experimentado un "Proceso termodinámico en equilibrio."

*Ecuaciones de Estado: Procesos Termodinámicos*

**Procesos Termodinámicos en Equilibrio y en Desequilibrio**

*Ecuaciones de Estado: Estado Metaestable*

**Estado de Equilibrio Metaestable**

Nuevo Estado 2 ( $p_2, V_2, T_2$ ), pero el sistema preserva las magnitudes del Estado 1 ( $p_1, V_1, V_2$ )

*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

**Procesos Termodinámicos en Equilibrio Tipos Usuales**

La termodinámica suele considerar procesos en los que una variable de estado es constante:

- Isotérmico  $T = \text{constante}$
- Isobárico  $p = \text{constante}$
- Isocórico  $V = \text{constante}$
- Adiabático  $q = 0$
- Isentrópico  $S = \text{constante}$
- Isentálpico  $H = \text{constante}$ .

No tienen que corresponder a procesos que ocurran en la naturaleza.

*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Ecuación de Estado de los Gases Ideales: Aplicaciones I

- **Utilidad Teórica:** constituye la base para el desarrollo de ecuaciones de estado más sofisticadas (p.ej. Gases reales) y de muchas derivaciones termodinámicas.
- **Utilidad Práctica:** como aproximación de los gases reales en determinadas condiciones. (*problemas*)
- En geología, y en otras disciplinas, tiene aplicación práctica para calcular las propiedades de los gases a diferentes condiciones si se dispone, por ejemplo, de datos referidos a un estado "estándar."

*Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Ecuación de Estado*

### Ecuación de Estado de los Gases Ideales: Aplicaciones III

- **Condiciones Ambientales Estándar de Temperatura y Presión (SATP):**
  - Temperatura: 25 °C = 298.15 K
  - Presión: 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa
  - El volumen molar de un gas ideal es  $V_m = 24.79 \text{ Lmol}^{-1}$ .

$$pV = nRT$$

	<b>ESTADO 1</b>	<b>ESTADO 2</b>
$n = \text{constante}$	$\frac{p_1 V_1}{T_1} = n \cdot R$	$\frac{p_2 V_2}{T_2} = n \cdot R$

**ECUACION COMBINADA DE LOS GASES**

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

*Ecuaciones de Estado: Problema*

### Ecuación de Estado de los Gases Ideales:

1.3 En un recipiente se encuentra confinado N<sub>2</sub> (g) a 100 atm y 300 K. Calcular la presión que ejerce el gas si su temperatura se eleva a 500 K manteniendo el volumen constante. Considera que se comporta como un gas perfecto.

*Solución: p = 167 atm*

Estado	n	p	V	T (K)
Inicial (1)	cte	100	cte	300
Final (2)	cte	?	cte	500

$$p_1 V_1 = n_1 R T_1$$

$$p_2 V_2 = n_2 R T_2$$

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2}$$

*Ecuaciones de Estado: Problema*

### Ecuación de Estado de los Gases Ideales: Solución

1.3 En un recipiente se encuentra confinado N<sub>2</sub> (g) a 100 atm y 300 K. Calcular la presión que ejerce el gas si su temperatura se eleva a 500 K manteniendo el volumen constante. Considera que se comporta como un gas perfecto.

*Solución: p = 167 atm*

Estado	n	p	V	T
Inicial	cte	100	cte	300
Final	cte	?	cte	500

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2}$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \rightarrow p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times (100 \cdot \text{atm}) = 167 \text{ atm}$$

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales*

### Gas Ideal versus Gas Real (I)

¿Qué es un GAS IDEAL o PERFECTO?  
Es un Gas que obedece la ecuación de estado de los Gases Ideales en todos los estados posibles.

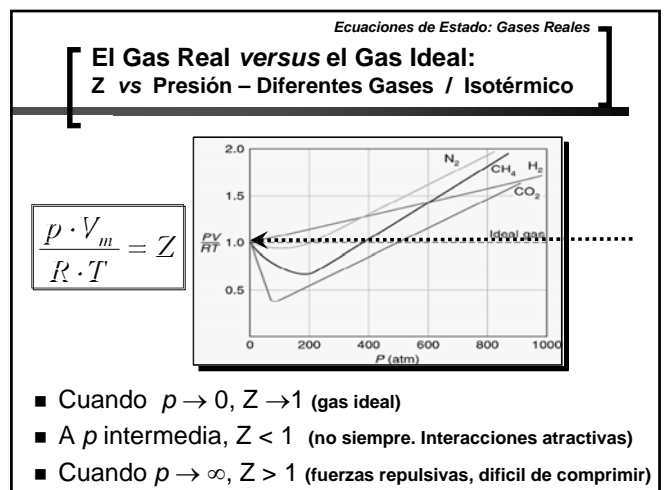
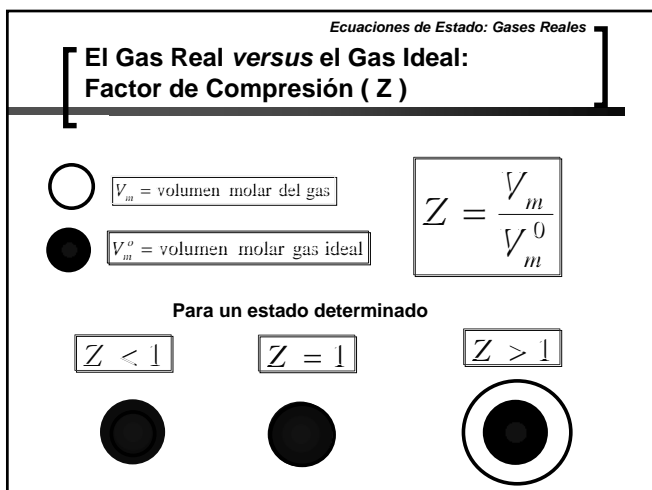
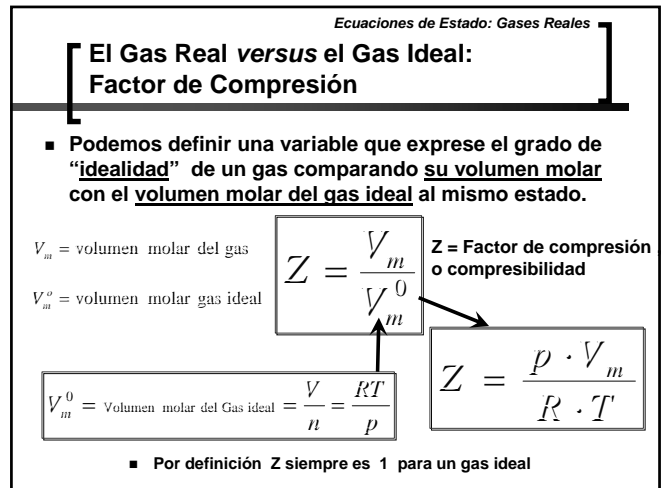
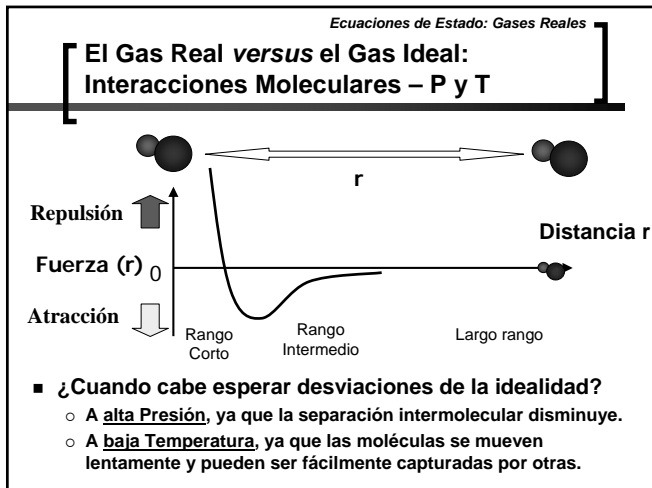
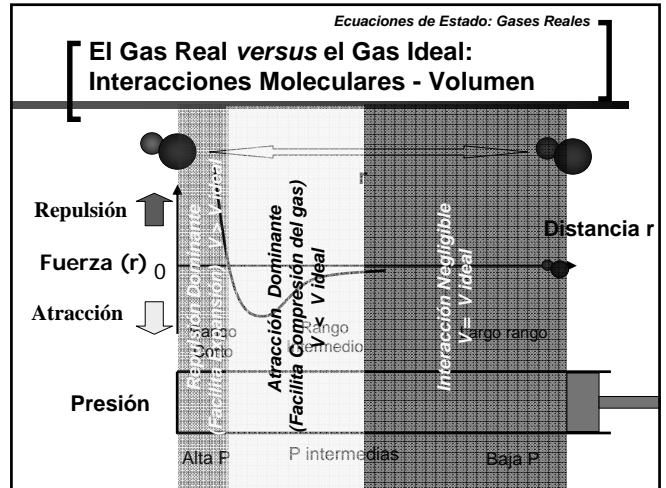
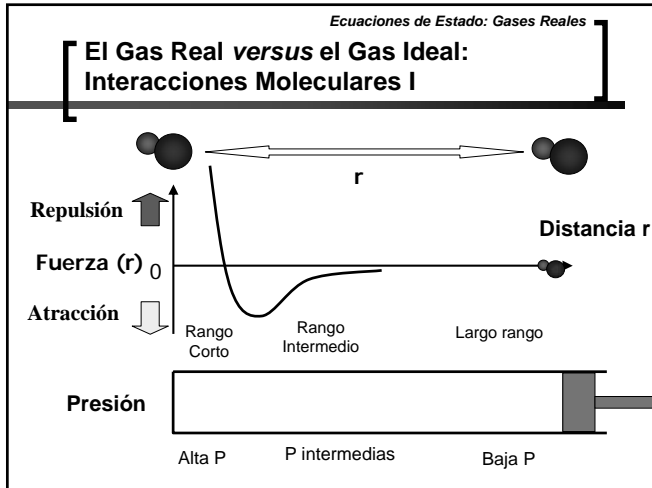
1. Las moléculas de un gas ideal son puntuales (sin volumen).
2. Las moléculas de un gas ideal no interactúan entre sí.

Un Gas que NO OBEDECE la ecuación de estado de los Gases Ideales, es un GAS REAL

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales*

### Gas Ideal versus Gas Real (II)

- Los gases no siempre se comportan idealmente, especialmente a bajas temperaturas y alta presiones.
- El motivo de esta desviación se debe a que:
  - los átomos y moléculas tienen un volumen FINITO, incluso en el cero absoluto.
  - los átomos y moléculas interaccionan unos con otros. Dependiendo de la distancia se ATRAEN (facilitando su compresión) o se REPULSAN (facilitando su expansión).
- Una manifestación de estos fenómenos de interacción son los cambios de fase (ej., condensación del gas).



*Ecuaciones de Estado: Gases Reales*

**El Gas Real versus el Gas Ideal:  
Z versus Presión – Efecto de la Temperatura**

$$\frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = Z$$

... A **baja temperatura**:  
La desviación de la “idealidad” se acentúa.

*Ecuaciones de Estado: Isotermas Experimentales de los gases Reales*

**Relación Presión-Volumen:  
Isotermas Experimentales de un Gas Real**

Presión (variable de control)

Gas (CO<sub>2</sub>)

BAÑO A TEMPERATURA CONSTANTE

*Ecuaciones de Estado: Isotermas Experimentales de los gases Reales*

**Relación Presión-Volumen:  
Isotermas Experimentales del CO<sub>2</sub>**

Gas ideal

CO<sub>2</sub>

*Ecuaciones de Estado: Isotermas Experimentales de los gases Reales*

**Gas Real:  
Isotermas Experimentales**

*Ecuaciones de Estado: Isotermas Experimentales de los gases Reales*

**Parámetros Críticos de un Gas Real**

- La isoterma crítica ( $T = T_c$ ) tiene una aplicación especial: para  $T > T_c$  es **IMPOSIBLE** condensar un gas, independientemente de la presión.
- El valor de la presión y el volumen que corresponden a la temperatura crítica, se indican como:  $p_c$  y  $V_c$
- $T_c$ ,  $p_c$  y  $V_c$  se denominan parámetros críticos de un gas.
- Son datos que se obtienen experimentalmente para diferentes tipos de gases de interés.

*Ecuaciones de Estado: Isotermas Experimentales de los gases Reales*

**Áreas de un Diagrama P-V**



*Ecuaciones de Estado: Gases Reales*

### Gas Real vs. Gas Ideal: Isotermas Experimentales del CO<sub>2</sub>

Isotermas Experimentales y Ecuación de estado del CO<sub>2</sub>

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

### Ecuación de Estado de un Gas Real: Ecuación de Van der Waals - I

- Los **datos experimentales son limitados** y, por tanto, no son "prácticos" para la descripción del estado de un gas real.
- Es útil disponer una ecuación de estado (analítica) que, aunque **aproximada**, sea capaz de **reproducir** las características generales de los gases reales.
- Existen en la literatura científica **cientos de formulaciones de ecuaciones de estado** para gases reales.
- Una de las más utilizadas fue ideada por **Van der Waals**. Analizaremos esta ecuación como un **ejemplo** de la ecuación de estado de un gas real.

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

### Ecuación de Estado de un Gas Real: Ecuación de Van der Waals - II

■ Partimos de la ecuación de los gases ideales:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

**VOLUMEN:** A distancias cortas, las moléculas se repulsan. Por lo tanto, **no disponen de todo el volumen (V)**.

Por lo que:

$$p = \frac{nRT}{(V - n \cdot b)}$$

$V = (V - n \cdot b)$   
 b = depende del volumen de la molécula.  
 n = número de moléculas.

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

### Ecuación de Estado de un Gas Real: Ecuación de Van der Waals - III

■ Factores que afectan a la PRESION:

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

### Ecuación de Estado de un Gas Real: Ecuación de Van der Waals IV

■ PRESION:

- Depende de la **Fuerza** y **Frecuencia** de las colisiones de las moléculas con el recipiente. Ambas están **reducidas** por los efectos atractivos entre moléculas, que dependen a su vez de:
  - NUMERO DE MOLECULAS - Cuando más moléculas más fácilmente se atraen (factor directamente proporcional a n).
  - VOLUMEN - Cuando disminuye el volumen aumentan las fuerzas de atracción entre moléculas. (factor inversamente proporcional a V).
- La Presión **se atenúa** un factor:  $-a \times \left(\frac{n}{V}\right)^2$

a = coeficiente propio de cada gas

Por lo que:

ECUACIÓN DE Van der Waals 
$$p = \frac{nRT}{(V - n \cdot b)} - a \times \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

### Ecuación de Estado de un Gas Real: Ecuación de Van der Waals - V

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

- a, b constantes dependientes del gas  
 a medida de las fuerzas atractivas  
 b volumen propio de las moléculas
- a, b se obtienen a partir de datos experimentales; es decir, son coeficientes empíricos propios de cada gas.

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

**Ecuación de Estado de un Gas Real:  
Ecuación de Van der Waals - VI**

IDEAL

$$p \times V = nRT$$

Van der Waals

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \times (V - nb) = nRT$$

*Van der Waals*

**Atención: No darle mucho significado físico a los parámetros a y b.**

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

**Ecuación de Van der Waals:  
Constantes de Van der Waals para algunos gases**

**Table 2.1. VAN DER WAALS CONSTANTS FOR SELECTED GASES**

Gas	a liter <sup>2</sup> -atm/mole <sup>2</sup>	b liter/mole
Helium	0.034	0.0237
Argon	1.345	0.0171
Hydrogen	0.244	0.0266
Oxygen	1.360	0.0318
Nitrogen	1.390	0.0391
Carbon Dioxide	3.592	0.0399
Water	5.464	0.0305
Benzene	18.00	0.1154

**Atención: No darle mucho significado físico a los parámetros a y b.**

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

**Isotermas de Van der Waals  
Gas real, ideal y de Van der Waals**

**No cabe esperar que esta ecuación describa las variaciones de P y V de todos los gases reales de una manera precisa, aunque "reproduce" algunas de sus variaciones esenciales.**

*Van der Waals*  
(normalizado a los parámetros críticos)

**CO<sub>2</sub>**

**IDEAL**

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

**Propiedades de la ecuación de Van der Waals:  
Las Isotermas de Van der Waals**

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

**Propiedades de la ecuación de Van der Waals:  
Las Isotermas de Van der Waals**

**VENTAJAS :**

- Para altas T, la isoterma es similar a la de los gases ideales. La ecuación se convierte en  $pV = nRT$ .
- Para bajas T, fuera de la zona de transición de fase, las curvas son similares a las determinadas experimentalmente.
- Reproduce la isoterma crítica ( $T_c$ )

**INCOVENIENTES :**

- Para  $T < T_c$ , la isoterma "oscila" alrededor de la zona de saturación líquido + gas, y no reproduce la isoterma de condensación que experimentalmente es horizontal ( $p = cte$ ).

*Ecuaciones de Estado: Gases Reales - Ecuación de Van der Waals*

**Ecuación de estado de un:  
Gas real, ideal y de Van der Waals**

**CO<sub>2</sub>**

**Van der Waals**

**IDEAL**

[http://www.whfreeman.com/pchem7/con\\_index.htm?01](http://www.whfreeman.com/pchem7/con_index.htm?01)

*Ecuaciones de Estado: Otras Ecuaciones de Estado para Gases Reales*

**Ecuaciones de Estado (EOS):** NO MEMORIZAR  
 Algunas EOS comunes en gases y líquidos ( $n = cte$ )

Van der Waals	VdW	$p = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - a\left(\frac{1}{\bar{V}}\right)^2$
Redlich-Kwong (Redlich & Kwong, 1949)	RK	$p = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - a \cdot \left(\frac{1}{T(\bar{V}+b)}\right)$
Redlich-Kwong Modificada (Holloway, 1977)	MRK	$p = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - \left(\frac{a^0 + a_1(T)}{T^2(\bar{V}+b)}\right)$
Modificada MRK (Bottinga & Richet, 1981)	M-MRK	$p = \frac{RT}{(\bar{V}-b)} - \left(\frac{a_1}{T\bar{V}} + \frac{a_2}{(\bar{V})^2}\right)$
Ecuación Virial		$\left\{ \begin{aligned} RT \ln \phi &= a + b(T) + c(T^2) \rightarrow (\text{Holland \& Powell, 1985}) \\ Z &= a + bP_1 + cP_2^2 \rightarrow (\text{Saxena \& Fei, 1987}) \end{aligned} \right.$

Independientemente de su aparente complejidad, todas predicen la variación del volumen en función de la P y T, mediante funciones con diverso parámetros empíricos.

*Ecuaciones de Estado: Presión Parcial de un Gas Ideal*

**Presión Parcial de los Gases Ideales:**

- Hasta ahora sólo hemos considerado el caso de un gas puro.
- Pero en muchos casos nos encontramos con mezcla de gases (p.ej. Atmósfera).
- ¿Cuál es la presión que ejerce una mezcla de gases ideales?

**DEFINICIÓN:** La presión parcial de un gas ideal "j" ( $p_j$ ) en una mezcla de gases con volumen V, es la presión que ejercería si ocupara él solo el recipiente a la misma temperatura.

$mezcla = A + B + C \dots + j \quad p = p_A + p_B + p_C \dots + p_j$

para un gas j con  $n_j$  moles  $\rightarrow p_j = \frac{n_j RT}{V}$

*Ecuaciones de Estado: Presión Parcial de un Gas Ideal*

**Presión Parcial de los Gases Ideales: Teoría**

**DEFINICIÓN:** La presión parcial de cualquier gas (ideal o real) J ( $p_j$ ) en cualquier mezcla de gases es:

$$p_j = \frac{n_j}{n} \cdot p = x_j \cdot p \rightarrow \text{donde } p = \text{presión total}$$

$$p = p_A + p_B \dots + p_j = (x_A + x_B \dots + x_j) \times p$$

**Relación válida para gases reales y gases ideales**

*Ecuaciones de Estado: Presión Parcial de un Gas Ideal*

**Presión Parcial de los Gases Ideales: Problema**

1.4 La composición, en porcentaje en peso (wt.%), del aire al nivel del mar es aproximadamente:  $N_2 = 75.5 \text{ wt.}\%$ ;  $O_2 = 23.3 \text{ wt.}\%$ ;  $Ar = 1.3 \text{ wt.}\%$ . Calcular la presión parcial de cada componente cuando la presión total es 1.0 atm.

*Datos: Pesos moleculares:  $N_2 = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $O_2 = 32.00 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $Ar = 39.95 \text{ g mol}^{-1}$ .*

*Solución:  $p(N_2) = 0.780 \text{ atm}$ ;  $p(O_2) = 0.210 \text{ atm}$ ;  $p(Ar) = 0.0096 \text{ atm}$ .*

- PASO 1:** Necesitamos conocer la fracción molar de cada componente. Para ello, hay que calcular el número de moles de cada especie de gas en la mezcla.

$$n(N_2) = \text{fracción} \times \frac{100 \cdot \text{gramos}}{\text{peso molecular}}$$

$$n(N_2) = 0.755 \times \frac{100 \cdot \text{g}}{28.02 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.69 \cdot \text{mol}$$

*Ecuaciones de Estado: Presión Parcial de un Gas Ideal*

**Presión Parcial de los Gases Ideales: Problema 1.4**

- PASO 1:** Necesitamos conocer la fracción molar de cada componente. Para ello, hay que calcular el número de moles de cada especie de gas en la mezcla.

$$n(N_2) = 0.755 \times \frac{100 \cdot \text{g}}{28.02 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.69 \cdot \text{mol}$$

$$n(O_2) = 0.232 \times \frac{100 \cdot \text{g}}{32.00 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.725 \cdot \text{mol}$$

$$n(Ar) = 0.013 \times \frac{100 \cdot \text{g}}{39.95 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.033 \cdot \text{mol}$$

- PASO 2:** Calcular n  $n = 3.45 \cdot \text{mol}$

*Ecuaciones de Estado: Presión Parcial de un Gas Ideal*

**Presión Parcial de los Gases Ideales: Problema 1.4**

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

- PASO 3:** Calcular la fracción molar de cada gas

$$x(N_2) = \frac{2.69 \cdot \text{mol}}{3.45 \cdot \text{mol}} = 0.78 \quad p(N_2) = 0.78 \times 1 \cdot \text{atm} = 0.78 \cdot \text{atm}$$

$$x(O_2) = \frac{0.725 \cdot \text{mol}}{3.45 \cdot \text{mol}} = 0.210 \quad p(O_2) = 0.210 \times 1 \cdot \text{atm} = 0.210 \cdot \text{atm}$$

$$x(Ar) = \frac{0.033 \cdot \text{mol}}{3.45 \cdot \text{mol}} = 0.0096 \quad p(Ar) = 0.0096 \times 1 \cdot \text{atm} = 0.0096 \cdot \text{atm}$$

- PASO 4:** Calcular la presión parcial  $p = x_j \cdot p$

Aplicaciones de las EOS de los Gases : Efecto Invernadero y Secuestro del CO<sub>2</sub>

### Emisiones de CO<sub>2</sub> y el Efecto Invernadero

Aplicaciones : Efecto Invernadero y Secuestro del CO<sub>2</sub>

### ¿Cómo deshacerse del CO<sub>2</sub>?

Conceptos Fundamentales de la Termodinámica: Problemas Tema 1

### “Secuestro” y Confinamiento del CO<sub>2</sub> ¡ las Ecuaciones de Estado son útiles !

Soluciones Posibles

Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos

### Variaciones del Volumen con la Temperatura Coeficiente de Expansión Térmica ( $\alpha$ )

- ✓ Cuando calentamos una sustancia aumenta su Volumen.
- ✓ En el caso de un sólido cristalino, su volumen aumenta debido a la expansión de su estructura causada por el incremento de la vibración de los átomos entorno a su posición cristalográfica de equilibrio.
- ✓ La variación del volumen en función de T varía dependiendo de la sustancia y, en el caso de sólidos, de su estructura cristalina.

La variación del Volumen de una sustancia en función de la temperatura a presión constante se caracteriza por su coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Unidades:  $K^{-1}$

Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos

### Variaciones del Volumen con la Temperatura Coeficiente de Expansión Térmica ( $\alpha$ )

El coeficiente de expansión térmica se determina experimentalmente y existen valores para una gran cantidad de sustancias

TABLE 5-4  
Thermal Expansion of Minerals

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p$$

(10<sup>-5</sup>/°C)

Mineral	20°C	400°C	800°C	1500K
Quartz	34	69	-3	—
Coesite	8	11	14	—
Stishovite	16.5	22	23	24
Feldspar	12	19	24	—
Olivine	26	32	34	52
Pyroxene	24	28	32	—
Garnet	19	26	30	33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.3	26	27	28
MgO	31.5	42	45	52
Spinel	16.2	28	29	31
$\beta$ -spinel	20.6	31	34	37
$\gamma$ -spinel	18.6	27	28	30
MgSiO <sub>3</sub> -perovskite	—	37	42	—

Clark (1966), Jeanloz and Knittle (1986).

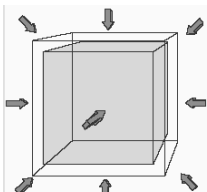
Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos

### Variaciones del Volumen con la Temperatura Coeficiente de Expansión Térmica - Dependencia de T

*Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos*

### Variación del Volumen con la Presión Coeficiente de Compresibilidad ( $\beta$ )

- ✓ Cuando comprimimos una sustancia su Volumen tiende a disminuir.
- ✓ En el caso de un sólido cristalino, su volumen disminuye debido a que su estructura se comprime a causa de la compactación de las posiciones cristalográficas de equilibrio.
- ✓ La variación del volumen en función de P varía dependiendo de la sustancia y, en el caso de sólidos, de su estructura cristalina.



La variación del Volumen de una sustancia en función de la presión a temperatura constante se caracteriza por su coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\beta$ ):

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{Unidades: } Pa^{-1}$$

*Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos*

### Variación del Volumen con la Presión Coeficiente de Compresibilidad ( $\beta$ )

Coeficiente de Compresibilidad  $\Rightarrow \beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{Unidades: } Pa^{-1}$

Los geólogos en lugar de  $\beta$  utilizan con frecuencia el **Módulo Global** ("bulk modulus"), que se denota  $K_T$ , y que es simplemente el inverso del coeficiente de compresibilidad:

Módulo Global  $\Rightarrow K_T = \frac{1}{\beta} \quad \text{Unidades: } Pa$

*Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos*

### Ecuaciones de Estado Generalizadas

- Los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) y de compresibilidad ( $\beta$ ) nos permiten conocer como varía el volumen de una sustancia con la temperatura y la presión.
- Combinando ambos coeficientes podemos obtener, por tanto, una ecuación de estado para cualquier sustancia a través de una ecuación del tipo:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P \Rightarrow V\alpha$

$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow -V\beta$

Integrando esta ecuación obtenemos la ecuación de estado

$$dV = V(\alpha \cdot dT - \beta \cdot dP)$$

*Ecuaciones de Estado: Ecuaciones de Estado Generalizadas - Sólidos*

### Ecuación de Estado de los Sólidos: Problema

(1.7 B) Un cristal de cuarzo tiene un volumen de 7.5 mL a 298 K y 0.1 MPa. ¿Cuál es el volumen del cristal a 840K y 12.3 MPa si  $\alpha = 1.4654 \times 10^{-5} K^{-1}$  y  $\beta = 2.276 \times 10^{-11} Pa^{-1}$  y ambos coeficientes son independientes de la T y P?

$$dV = V(\alpha \cdot dT - \beta \cdot dP) \quad \frac{1}{V} dV = \alpha \cdot dT - \beta \cdot dP$$

Estado	P (MPa)	V (mL)	T (K)
Inicial (1)	0.1	7.5	298
Final (2)	12.3	?	840

Termodinámica de Procesos Minerales

## TEMA 2





# Ecuaciones de Estado

**Fin**