

# TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

## Tema 7 - APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA A SUSTANCIAS PURAS

Diagramas de fases para sustancias puras. El punto crítico y las constantes críticas. Capacidades caloríficas molares. Expansión térmica de volumen. Compresibilidad isotérmica y adiabática.

### BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky (7th ed.): Capítulos 9 y 13

- Zemansky (6ª ed.): Capítulos 9, 10 y 13

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Diagramas PT y PV de una sustancia pura

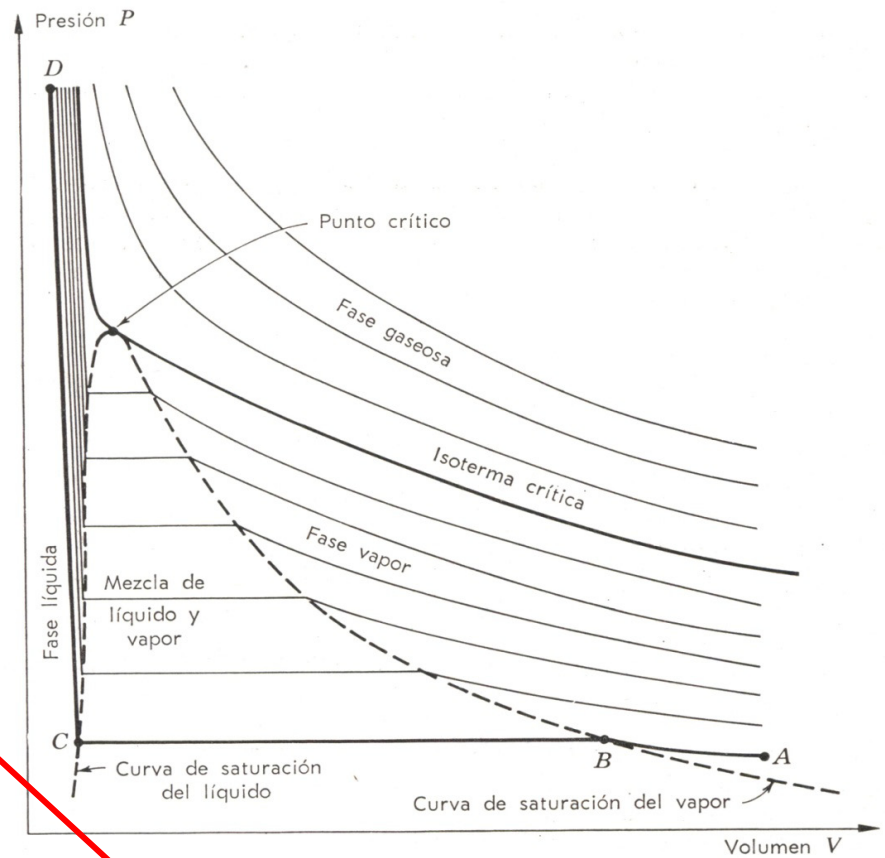
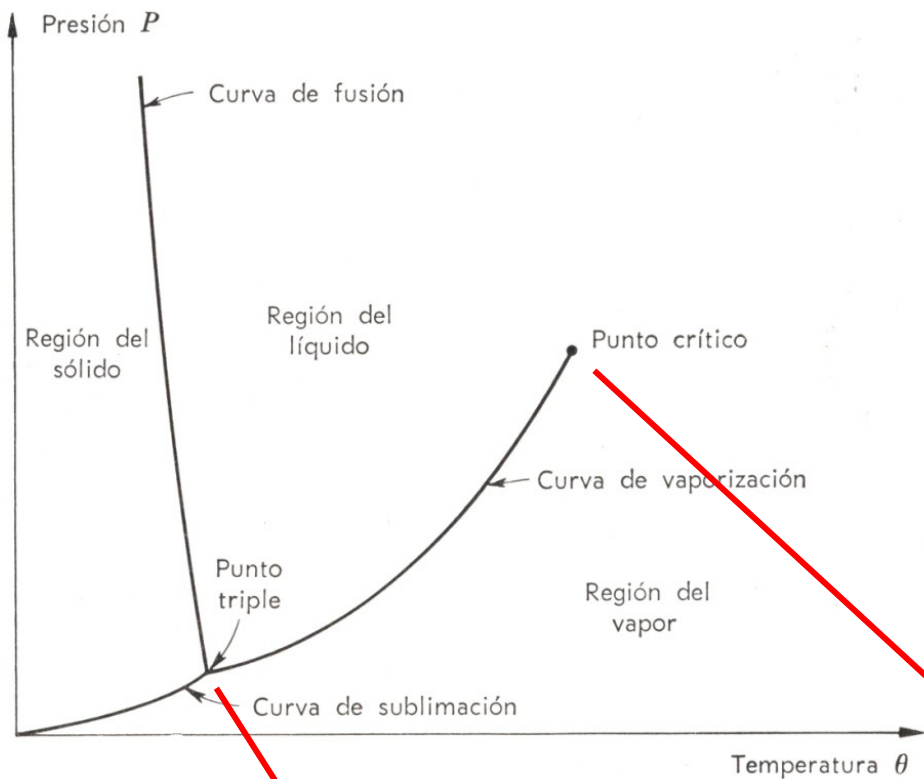


TABLE 9.2  
Triple points of various substances

Substancia	Temperature	Pressure	Liquid density
Water (H <sub>2</sub> O)	273.15	1013.25	999.84
Heavy water (D <sub>2</sub> O)	276.97	1013.25	1105.5

TABLE 9.1  
Critical data

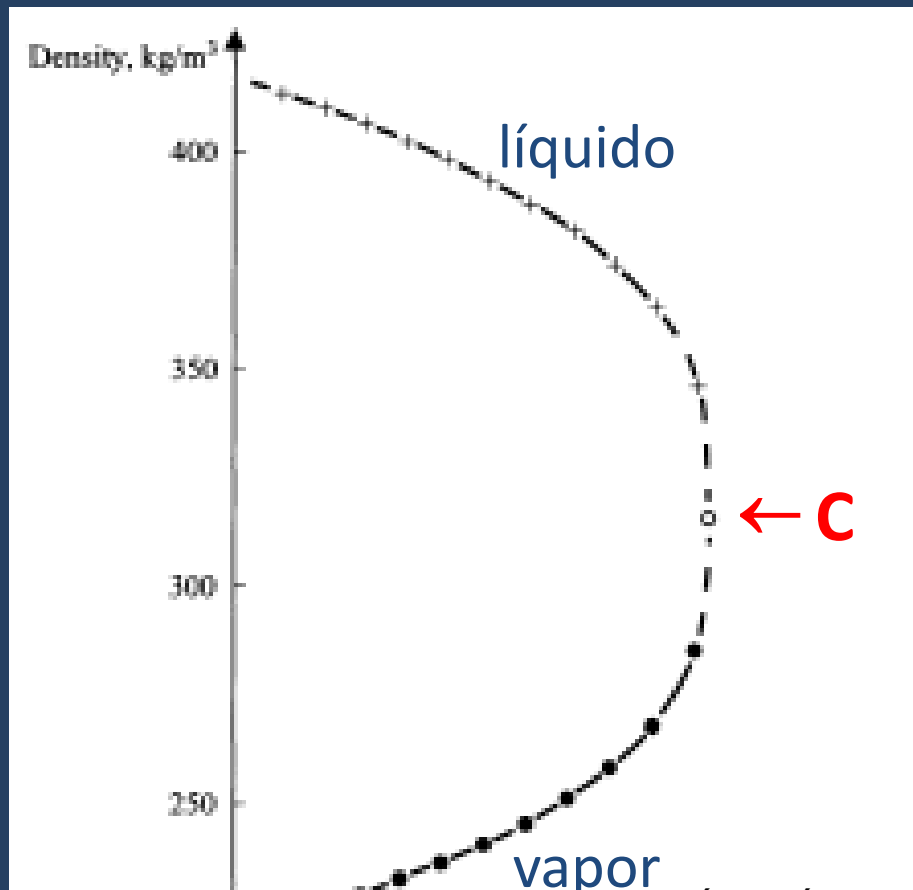
Substancia	Temperature	Pressure	Liquid density
Carbon dioxide	304.14	7.375	467.3
Water	647.096	22.0460	322.778

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# Diagrama de fases $\rho$ -T del agua pura: Curvas de densidad de agua líquida y en vapor



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Diagrama de fases de diferentes sustancias puras

H<sub>2</sub>O

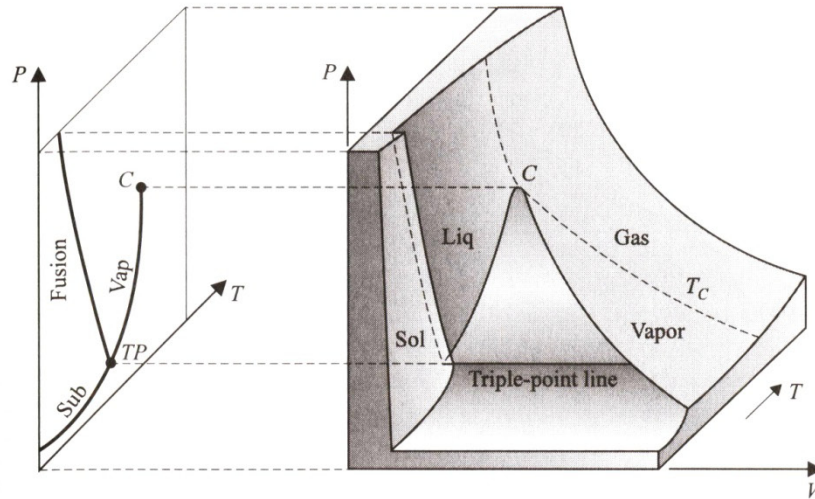


FIGURE 9-4  
PVT surface for H<sub>2</sub>O, which contracts while melting.

CO<sub>2</sub>

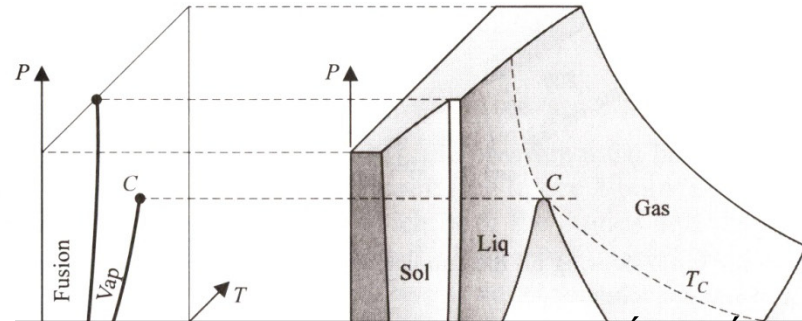


FIGURE 9-5  
PVT surface for CO<sub>2</sub>, which expands while melting.

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

# Diagrama de fases del agua

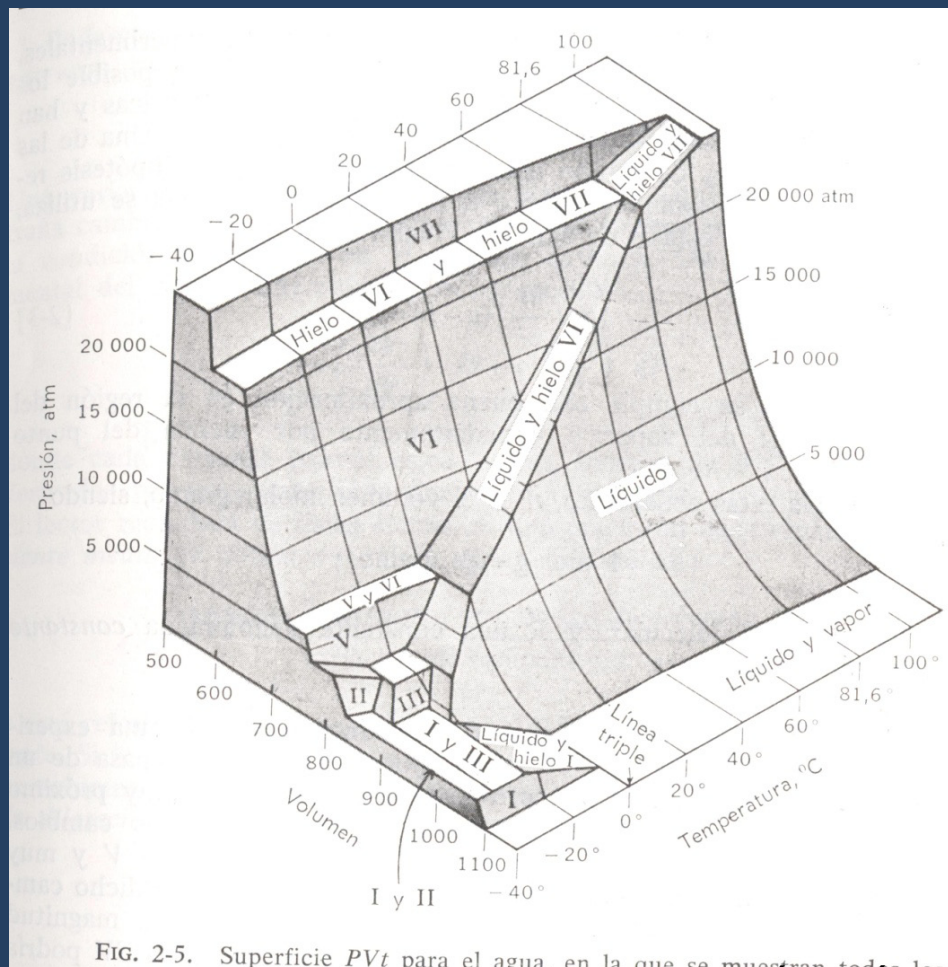


Fig. 2-5. Superficie  $PVt$  para el agua, en la que se muestran todos los

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

# Diagrama de fases del helio ( $^4\text{He}$ )

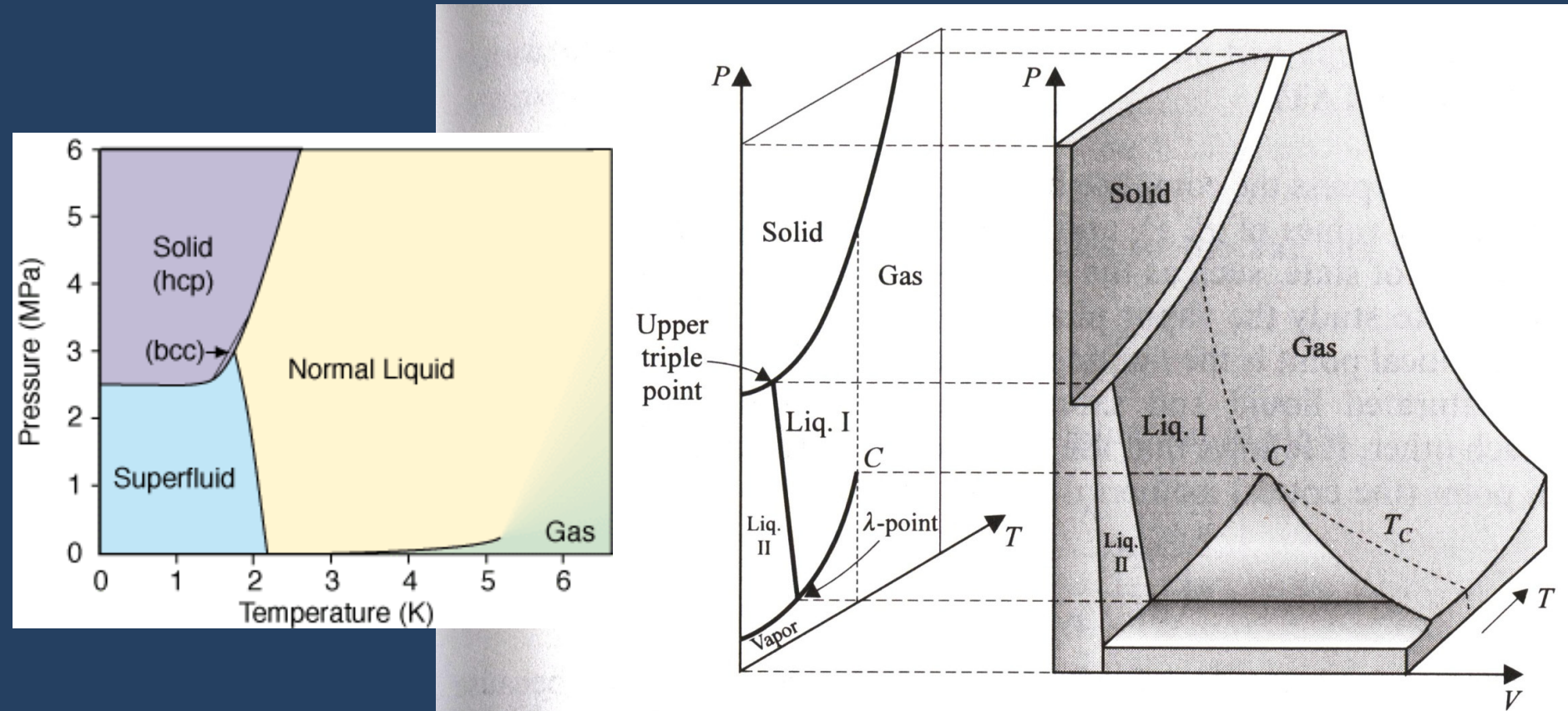


FIGURE 9-7

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# La ecuación de van der Waals y las constantes críticas

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$v_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

(Ley de los estados correspondientes)

# La ecuación de van der Waals y las constantes críticas

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$v_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right) \cdot \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

(Ley de los estados correspondientes)

$$RT_c = \frac{8}{3} a$$

TABLE 9.4

Calculated values of  $RT_c/P_c v_c$

Substance	$RT_c/P_c v_c$
Water	4.36
van der waals gas	2.67
Ideal gas	1.00

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99



# Calores específicos: gases ideales

$$C_P = C_V + nR \quad \Rightarrow \quad c_P - c_V = R = 8.314 \text{ J / mol}\cdot\text{K}$$

(Ley de Mayer para gases ideales)

- Gas ideal monoatómico:

$$U = 3/2 nRT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} R \rightarrow c_P = \frac{5}{2} R$$

- Gas ideal diatómico:

$$U = 5/2 nRT$$

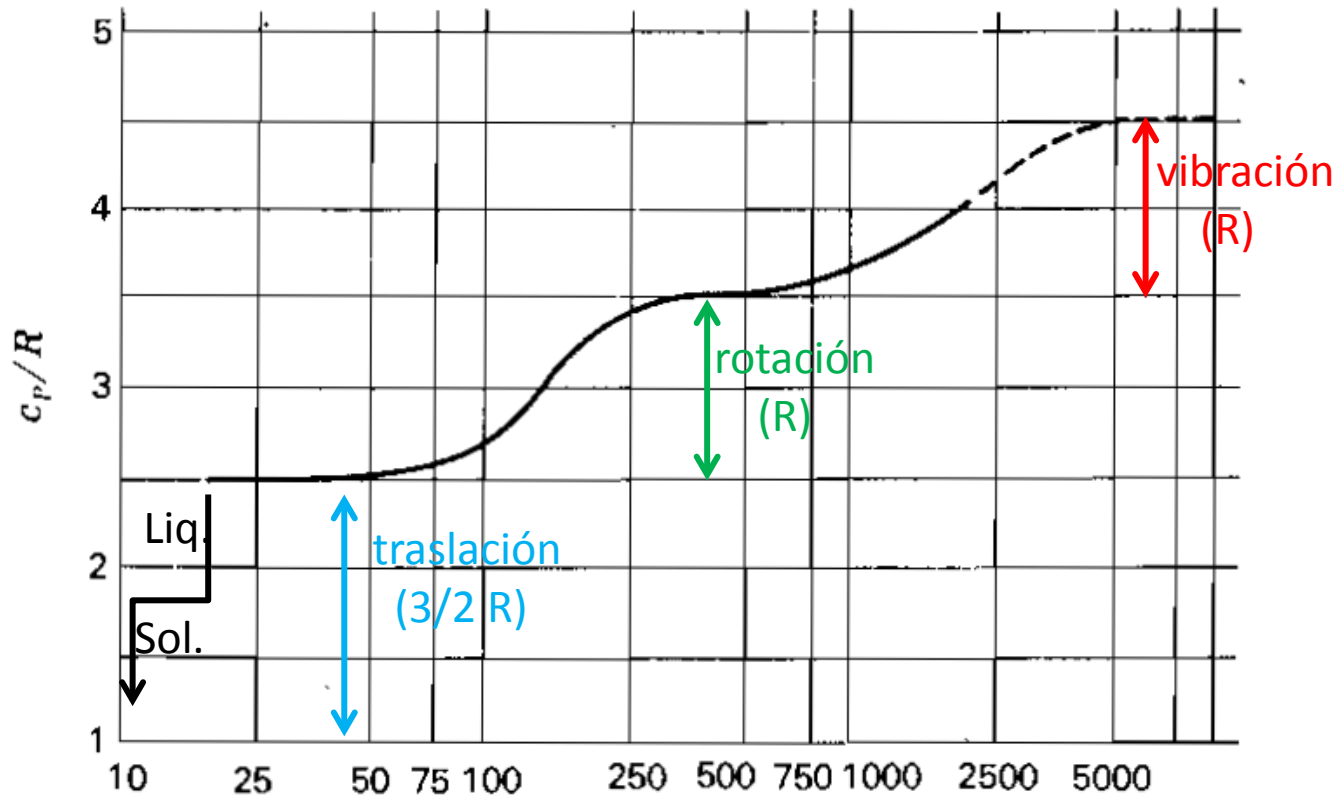
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Calor específico real de gases diatómicos ( $H_2$ ): ¡efectos cuánticos!



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Calores específicos: sólidos

- Sólido de 3 dimensiones: **LEY de DULONG y PETIT**

$$U = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} k y^2 + \frac{1}{2} k z^2 \rightarrow 6/2 RT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = 3R = 24.9 J / mol \cdot K$$

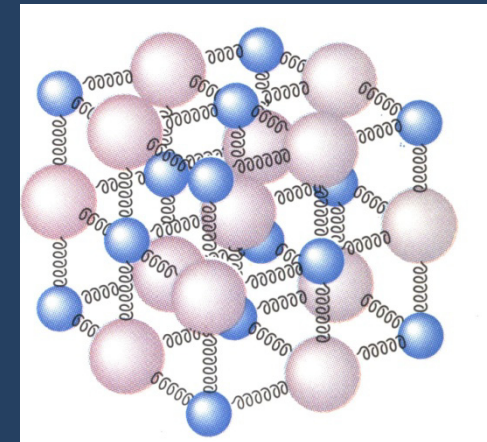
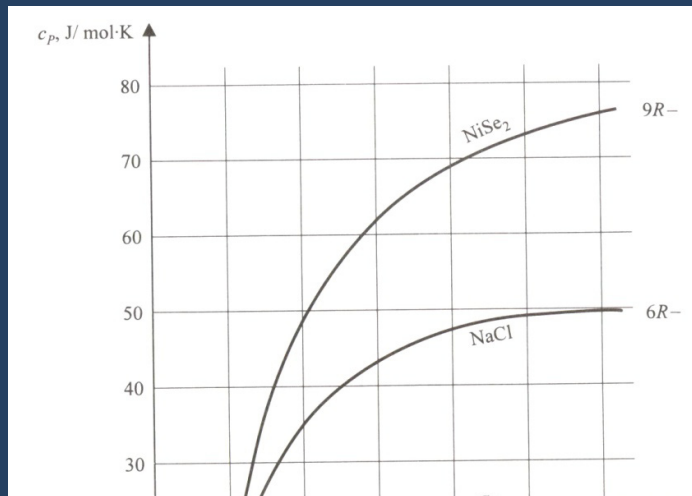


Figura 16-17 Modelo de un sólido en el que los átomos están conectados entre sí mediante muelles. La energía interna del sólido se compone de las energías de vibración cinética y potencial.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# Calores específicos: sólidos

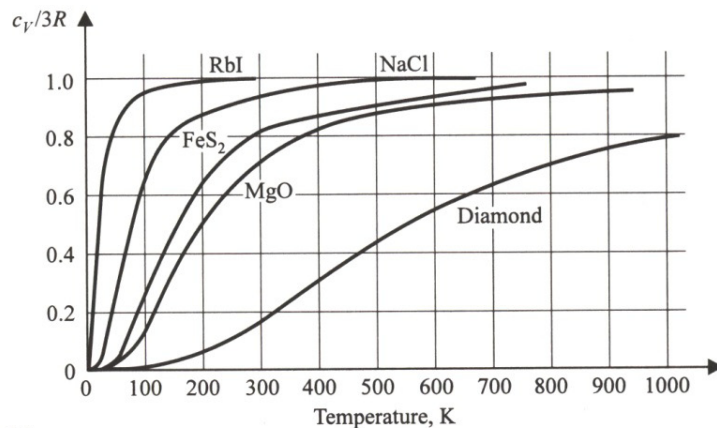
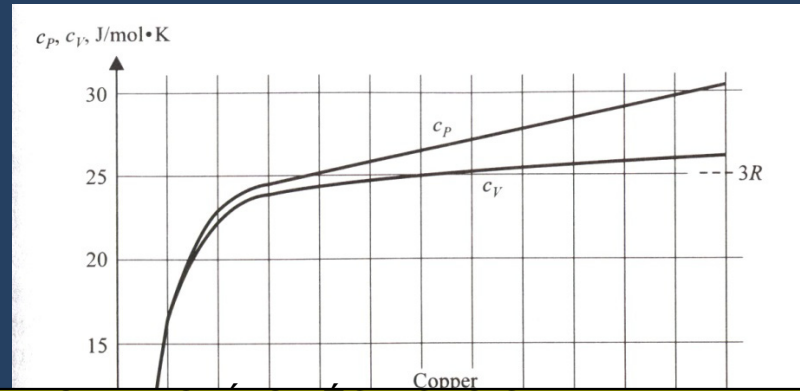
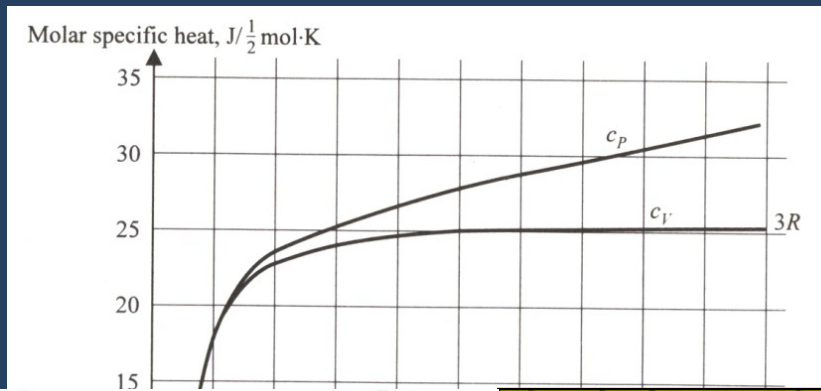


FIGURE 9-14

Temperature variation of  $c_V/3R$  of nonmetals. (1 mol of diamond,  $\frac{1}{2}$  mol of RbI, NaCl, and MgO; and  $\frac{1}{3}$  mol of FeS<sub>2</sub>.)



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200

# Dilatación térmica

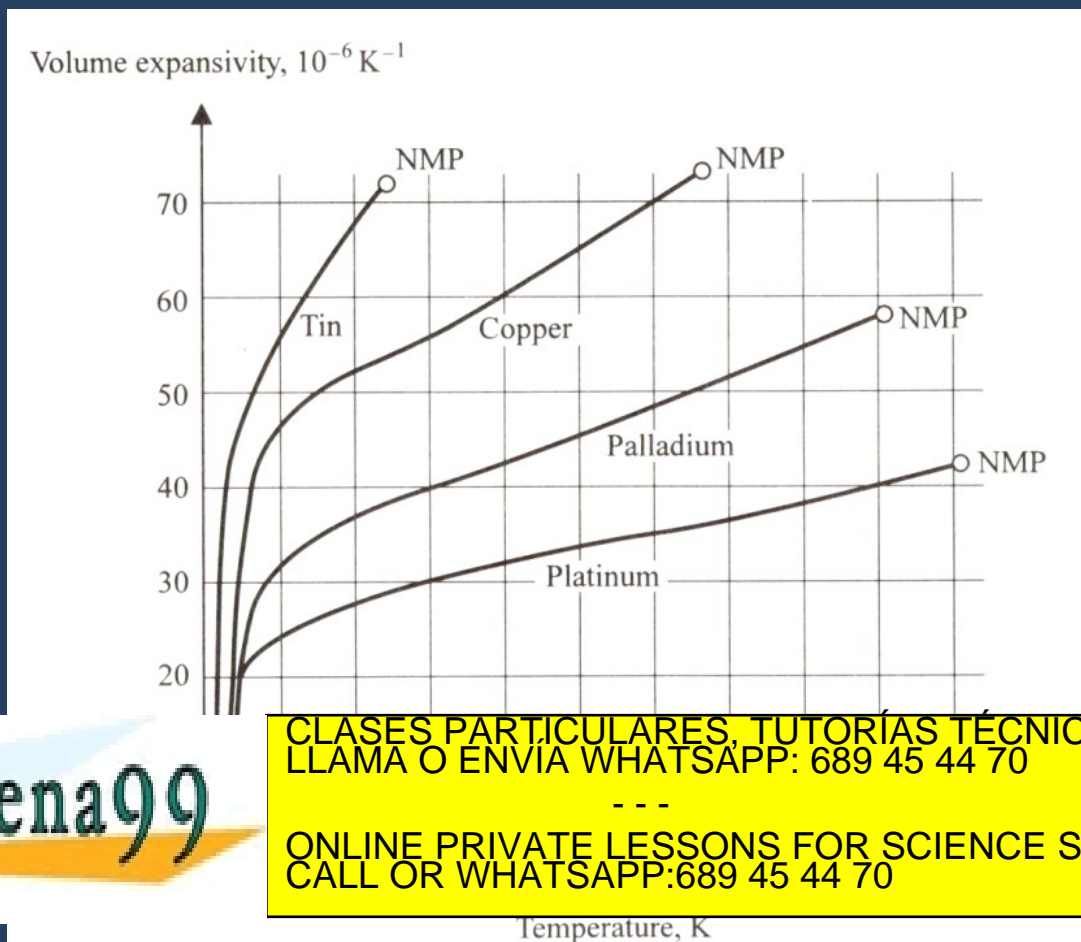
coeficiente de dilatación lineal

$$\alpha(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

coeficiente de dilatación de volumen

$$\beta(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

$$\beta = 3\alpha$$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Temperature, K

# Dilatación térmica

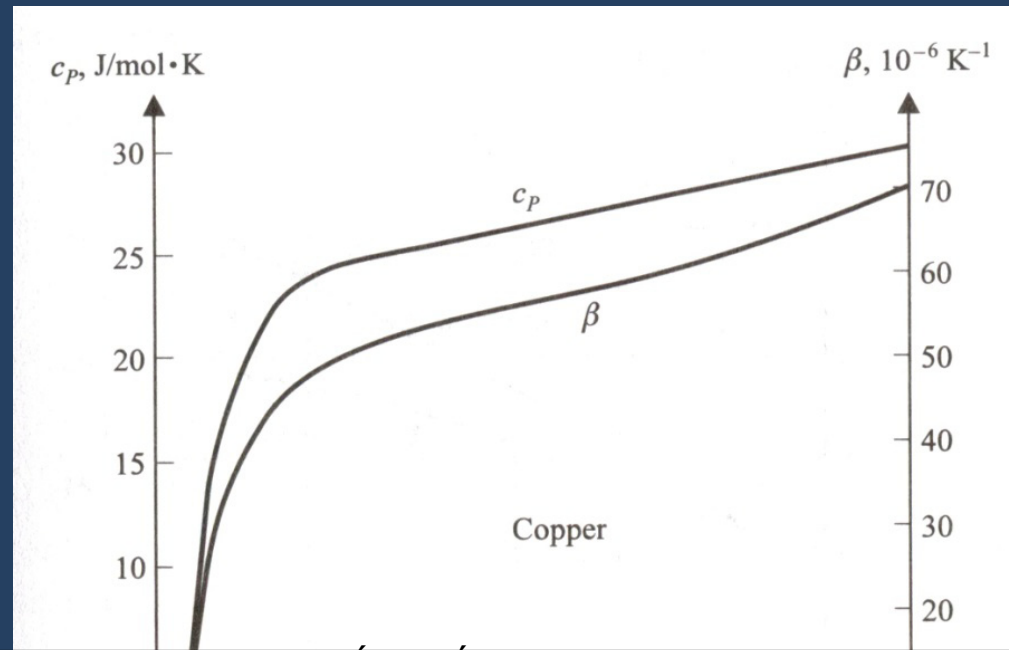
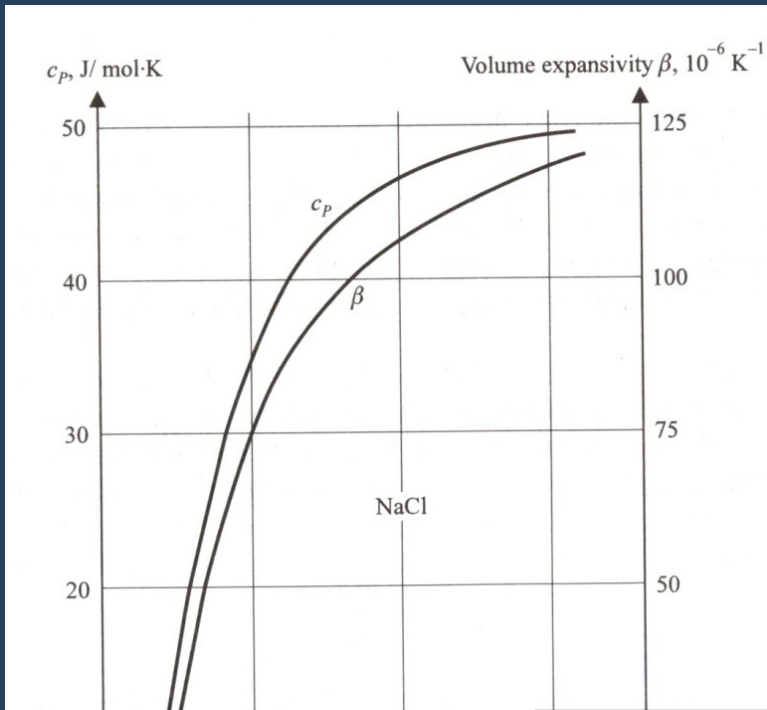
coeficiente de dilatación lineal

$$\alpha(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$

coeficiente de dilatación de volumen

$$\beta(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

$$\beta = 3\alpha$$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Temperature, K

# Compresibilidades adiabáticas e isotermas:

velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal

$$B_s = \frac{1}{\kappa_s} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_s = \gamma P$$



$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{\gamma P}$$

$$v_s = \sqrt{\frac{B_s}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P v_m}{M}}$$

$$\left( \rho = \frac{M}{v_m} \right)$$



$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

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

Cartagena99

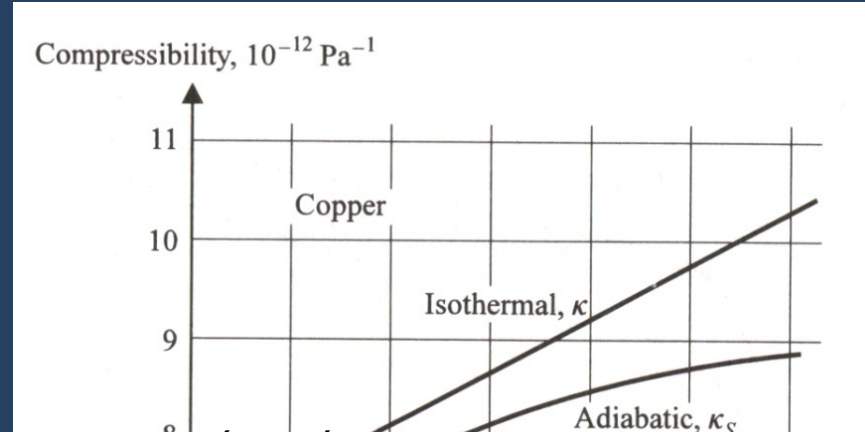
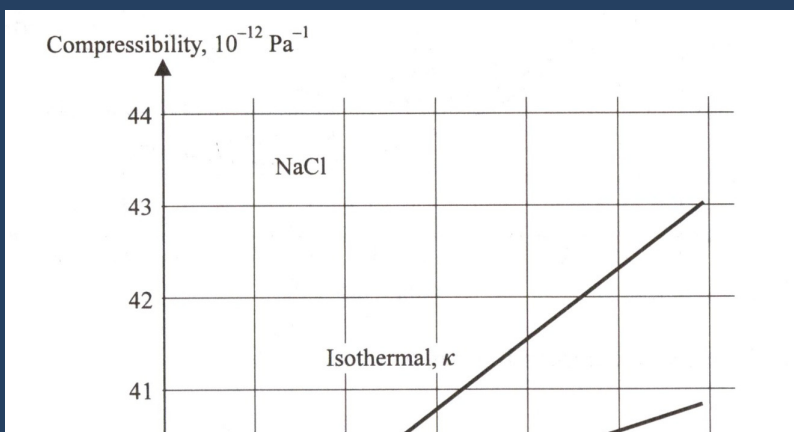
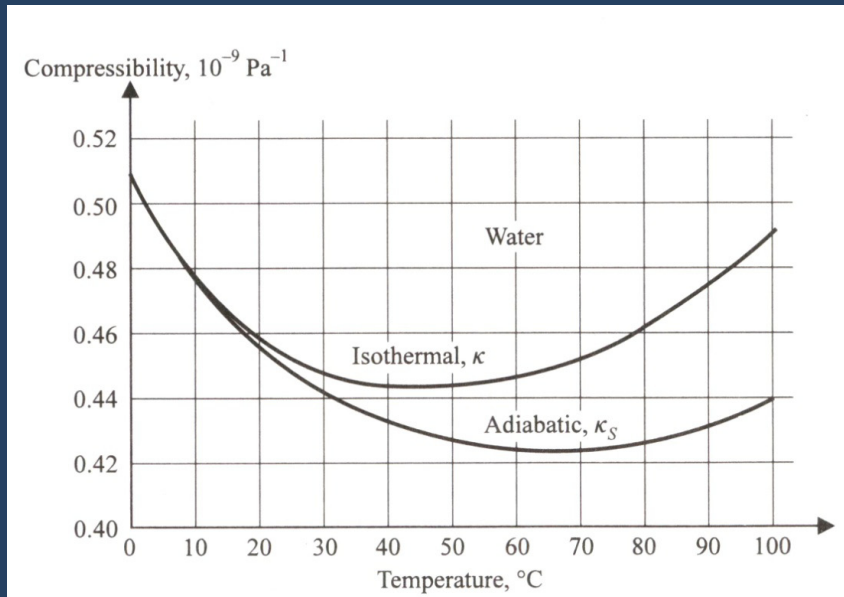
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$$V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = P$$

# Compresibilidades adiabáticas e isotermas



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99



# Relaciones generales entre coeficientes termodinámicos

$$(c_P - c_V) = \frac{T\nu\beta^2}{\kappa}$$

$$\frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{c_P}{c_V} \equiv \gamma$$

$$(\kappa - \kappa_S) = \frac{T\nu\beta^2}{c}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70