

Ejercicios Cap. 1.

- 1.1 Consider two identical vessels, one containing $\text{CO}_2(\text{g})$ and the other $\text{He}(\text{g})$. Assume that both contain the same number of molecules and are maintained at the same temperatures. The pressure exerted by a gas is a result of molecular collisions against the container walls. Thus, intuitively one might expect that the pressure exerted by the heavier molecules of $\text{CO}_2(\text{g})$ will be larger than the pressure due to $\text{He}(\text{g})$. Compare this expectation with the pressure predicted by the ideal gas law (or the Avogadro hypothesis). How would you explain the prediction of the ideal gas law which is validated by the experiment?

Además necesitaremos las ctes. a, b del CO_2 y He . $\rightarrow a_{\text{CO}_2} = 3.59 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2}$ | $a_{\text{He}} = 0.034 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2}$
 Con esto podemos proceder.
 $b_{\text{CO}_2} = 0.0427 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$ | $b_{\text{He}} = 0.0237 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

| Gas | Gas ideal | van der Waals |
|---------------|--|---|
| CO_2 | $P = \frac{NRT}{V} = \frac{(1\text{mol})(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(300\text{K})}{1\text{L}} = 24.62 \text{atm}$ | $P = \frac{(1\text{mol})(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(300\text{K}) - (3.59 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2})(\frac{1\text{mol}}{1\text{L}})^2}{(1\text{L} - 1\text{mol} \cdot 0.0427 \frac{\text{L}}{\text{mol}})} = 22.13 \text{atm}$ |
| He | $P = \frac{NRT}{V} = \frac{(1\text{mol})(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(300\text{K})}{1\text{L}} = 24.62 \text{atm}$ | $P = \frac{(1\text{mol})(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(300\text{K}) - (0.034 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2})(\frac{1\text{mol}}{1\text{L}})^2}{(1\text{L} - 1\text{mol} \cdot 0.0237 \frac{\text{L}}{\text{mol}})} = 25.18 \text{atm}$ |

Gracias a esta tabla comparativa, notamos que con la ecn de gas ideal obtenemos informacion incompleta. Mientras que con la ecn de van der Waals existe una clara diferencia, la cual radica en sus constantes.

- 1.2 Describe an experimental method, based on the ideal gas law, to obtain the molecular mass of a gas.

$$* N = \frac{m}{M} \equiv N = \frac{m}{M}$$

Escribo esto para adoptar una notación diferente a lo que estoy acostumbrado.

Para obtener la masa molecular debemos conocer con antelación el número de moles, el cual se obtiene como $[N = PV/RT]$, entonces uno debe medir experimentalmente la presión (P), el volumen (V) y la temperatura (T). R es cte.

Sabemos que el número de moles de un gas se obtiene con la relación $[N = \frac{m}{M}]$ donde (m) es la masa del gas y (M) es su masa molecular.

Entonces ahora podemos juntar $N = PV/RT$ y $N = \frac{m}{M}$ para obtener

$$\frac{m}{M} = \frac{PV}{RT} \text{ así que solo queda resolver para } M, \boxed{M = \frac{mRT}{PV}}$$

Lo que experimentalmente es, tener un recipiente de volumen (V) definido, posteriormente llenar con un gas de masa (m) que se encuentre a temperatura (T) y medir la presión (P) dentro del recipiente; ahora con esos datos a la mano, y la ecn obtenida se realiza el cálculo.

- 1.3 (a) Calculate the number of moles of gas per cubic meter of atmosphere at $p = 1 \text{ atm}$ and $T = 298 \text{ K}$ using the ideal gas equation.
 (b) The atmospheric content of CO_2 is about 360 ppmv (parts per million by volume). Assuming a pressure of 1.00 atm, estimate the amount of CO_2 in a 10.0 km layer of the atmosphere at the surface of the earth. The radius of the earth is 6370 km. (The actual amount of CO_2 in the atmosphere is about $6.0 \times 10^{16} \text{ moles}$).
 (c) The atmospheric content of O_2 is 20.946% by volume. Using the result in part (b), estimate the total amount of O_2 in the atmosphere.
 (d) Life on earth consumes about $0.47 \times 10^{16} \text{ moles of O}_2 \text{ per year}$. If the photosynthetic production of O_2 were to suddenly stop, how long would the oxygen in the atmosphere last at the present rate of consumption?

a) Calcularemos el número de moles N en 1 m^3 pero $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$ por tanto usando la ecn $PV = NRT$ que es la ecn de gas ideal procedemos a resolver para N y sustituir $N = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(10^3 \text{ L})}{(0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(298 \text{ K})} = 40.92 \text{ mol}$
 Esto significa que hay 40.92 moles de gas por 1 m^3 en la atm.

b) $P = 1 \text{ atm}$ Primero procederemos a calcular el volumen de la superficie con una altura de 10 Km. Esto es
 $\text{cont.} = 360 \text{ ppmv}$
 $r_E = 6370 \text{ Km}$
 $l = 10 \text{ Km}$
 $V = \frac{4}{3}\pi[(6380 \text{ Km})^3 - (6370 \text{ Km})^3] = 5.12 \times 10^9 \text{ Km}^3 = 5.12 \times 10^{18} \text{ m}^3$

$N = 40.92 \text{ mol}$ Para calcular el número de moles de CO_2 por m^3 usaremos la cant. $N = 40.92$ obtenida en el inciso anterior y el cont. de CO_2 en la atm.
 Entonces $N_{\text{CO}_2} = \frac{N}{\text{m}^3} = (40.92 \text{ mol})(360 \text{ ppmv})$
 $= (40.92 \text{ mol})\left(\frac{360}{1 \times 10^6 \text{ m}^3}\right) = 0.01473 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

Ahora bien, para calcular la cantidad de moles de CO_2 usaremos la relación $N_{\text{CO}_2} = (V)(N_{\text{CO}_2}) = (5.12 \times 10^{18} \text{ m}^3)(0.01473 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3})$

$$N_{\text{CO}_2} = 7.54 \times 10^{16} \text{ mol}$$

* Nótese que $7.54 \times 10^{16} > 6.0 \times 10^{16}$, esto sucede porque como vimos en la clase de fluidos, "la presión disminuye conforme aumenta la altura".

c) Para este inciso utilizaremos datos del inciso anterior.
Como dice el inciso, la atmósfera contiene un 20.946% en volumen de O₂.

$$\text{Por tanto } N_{O_2} = \frac{20.946\%V}{360 \text{ ppmv}} (7.54 \times 10^{16} \text{ mol}) = 4.38 \times 10^{19} \text{ mol}$$

Podemos notar, como era esperado que $4.38 \times 10^{19} > 7.54 \times 10^{16}$, lo que significa que $N_{O_2} > N_{CO_2}$, esto es que hay más oxígeno en la atm.

d) Consumo = $0.47 \times 10^{16} \frac{\text{mol O}_2}{\text{año}}$

$N_{O_2} = 4.38 \times 10^{19} \text{ mol}$

Solo falta encontrar una expresión que calcule el tiempo que tomaría terminar la cantidad actual a la tasa actual, esto es

$$N_{O_2} = (\text{consumo})(t)$$

sólo queda resolver para t y sustituir.

$$t = \frac{N_{O_2}}{\text{consumo}} = \frac{4.38 \times 10^{19} \text{ mol}}{0.47 \times 10^{16} \frac{\text{mol}}{\text{año}}} = 9319.14 \text{ años}$$

- 1.4 The production of fertilizers begins with the Haber processes which is the reaction $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ conducted at about 500 K and a pressure of about 300 atm. Assume this reaction occurs in a vessel of fixed volume and temperature. If the initial pressure due to 300.0 mol H₂ and 100.0 mol N₂ is 300.0 atm, what will the final pressure be? What would the final pressure be if initially the system contained 240.0 mol H₂ and 160.0 mol N₂ at $p = 300.0 \text{ atm}$?

$$M_{H_2} = 1 \text{ g/mol}$$

$$300 \text{ mol}$$

$$M_{N_2} = 14 \text{ g/mol}$$

$$100 \text{ mol}$$

$$? \text{ mol}$$



Por estequiometría comenzamos a analizar cuántos moles de NH₃ se van a producir

$$300 \text{ mol H}_2 \left(\frac{2 \text{ mol NH}_3}{3 \text{ mol H}_2} \right) = 200 \text{ mol NH}_3 \quad \left. \begin{array}{l} \text{No hay reactivo} \\ \text{limitante ni} \\ \text{exceso} \end{array} \right\} \quad \therefore \underline{200 \text{ mol NH}_3} \quad \begin{array}{l} \text{entonces} \\ \text{solo queda} \\ \text{calcular R} \end{array}$$

$$100 \text{ mol N}_2 \left(\frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol N}_2} \right) = 200 \text{ mol NH}_3 \quad \left. \begin{array}{l} \text{?} \\ \text{?} \end{array} \right\}$$

$$\text{Notese que ocurre a T y V fijos entonces } P_1V = N_1RT \text{ y } P_2V = N_2RT \quad \therefore \frac{P_1}{N_1} = \frac{P_2}{N_2}$$

$$\text{Sólo queda resolver para } P_2 \text{ y sustituir } P_2 = P_1 \frac{N_2}{N_1} = (300 \text{ atm}) \left(\frac{200 \text{ mol}}{400 \text{ mol}} \right) = 150 \text{ atm}$$

$$\therefore \underline{P_2 = 150 \text{ atm}}$$

Análogo a lo anterior sólo se sustituyen valores

$$240 \text{ mol H}_2 \left(\frac{2 \text{ mol NH}_3}{3 \text{ mol H}_2} \right) = 160 \text{ mol NH}_3 \quad \left. \begin{array}{l} 80 \text{ mol de N}_2 \\ \text{para producir} \\ 160 \text{ mol NH}_3 \\ \text{sobran 80 mol N}_2 \end{array} \right\} \quad P_2' = P_1 \left(\frac{N_2'}{N_1} \right) = (300 \text{ atm}) \left(\frac{240 \text{ mol}}{240 \text{ mol} + 160 \text{ mol}} \right)$$

$$160 \text{ mol N}_2 \left(\frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol N}_2} \right) = 320 \text{ mol NH}_3 \quad \therefore 160 + 80 = 240 \text{ mol}$$

$$\therefore \underline{P_2' = 180 \text{ atm}}$$

* Python

- 1.5 The van der Waals constants for N₂ are $a = 1.390 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ and $b = 0.0391 \text{ L mol}^{-1}$. Consider 0.50 moles of N₂(g) is in a vessel of volume 10.0 L. Assuming that the temperature is 300 K, compare the pressures predicted by the ideal gas equation and the van der Waals equation.

- (a) What is the percentage difference in using the ideal gas equation instead of the van der Waals equation?
 (b) Keeping V = 10.0 L, use Maple or Mathematica to plot p versus N for N = 1 to 100, using the ideal gas and van der Waals equations. What do you notice about the difference between the pressure predicted by the two equations?

a) Para calcular la diferencia en porcentaje basta con que usemos la ecuación de error esta es:

$$\bar{E} = \frac{P - P'}{P'} \times 100 = \frac{(1.2309 - 1.2289 \text{ atm})}{1.2289 \text{ atm}} \times 100 = 0.1627 \% \text{ de error.}$$

b) Se añadirá al pdf una captura del código en Python.

- 1.6 For 1.00 mol of Cl₂ in a volume of 2.50 L, calculate the difference in the energy between U_{ideal} and U_{vw} . What is the percentage difference when compared to $U_{\text{ideal}} = \frac{5}{2} NRT$? (Use Table 1.1.) Assume T = 298 K.

La energía U_{vw} de van der Waals de un gas, es $U_{\text{vw}} = U_{\text{ideal}} - a(\frac{N}{V})^2 V$.

Por lo tanto si queremos calcular la diferencia, obtenemos que $U_{\text{ideal}} - U_{\text{vw}} = a(\frac{N^2}{V})$

Donde sólo queda sustituir. Con la Tabla 1.1 obtenemos $a_{\text{Cl}_2} = 6.51 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2}$

$$U_{\text{ideal}} - U_{\text{vw}} = (6.51 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2}) \frac{(1 \text{ mol})^2}{2.50 \text{ L}} = -2.604 \text{ L atm}$$

Ahora realizando una conversión a Joules $2.604 \text{ L atm} \left(\frac{101.3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}} \right) \left(\frac{1810^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \right) = 263.78 \text{ J}$

Para calcular la diferencia en porcentaje primero necesitamos calcular U_{ideal} .

$$U_{\text{ideal}} = \frac{5}{2} NRT = \frac{5}{2} (1 \text{ mol}) (8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}) (298 \text{ K}) = 6,193.93 \text{ J}$$

Ahora si podemos proceder a calcular dicha diferencia

$$\frac{U_{\text{ideal}} - U_{\text{vw}}}{U_{\text{ideal}}} (100) = \frac{(263.78 \text{ J})(100)}{6,193.93 \text{ J}} = 4.26 \%$$

Sólo debemos resolver para P y sus fórmulas

Ecuación de los gases ideales

$$P = \frac{NRT}{V} = \frac{(0.5 \text{ mol})(0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(300 \text{ K})}{10 \text{ L}} = 1.2309 \text{ atm}$$

Ecuación de van der Waals

$$P = \frac{NRT}{(V - Nb)} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

$$= \frac{(0.5 \text{ mol})(0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(300 \text{ K})}{(10 \text{ L} - (0.5 \text{ mol})(0.0391 \frac{\text{L}}{\text{mol}}))} - (1.39 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2}) \left(\frac{0.5 \text{ mol}}{10 \text{ L}} \right)^2$$

$$= 1.2289 \text{ atm}$$

Python.

* Python

- 1.7
- Using the ideal gas equation, calculate the volume of one mole of gas at a temperature of 25°C and a pressure of 1 atm. This volume is called the *Avogadro volume*.
 - The atmosphere of Venus is 98% $\text{CO}_2(\text{g})$. The surface temperature is about 750 K and the pressure is about 90 atm. Using the ideal gas equation, calculate the volume of 1 mole of $\text{CO}_2(\text{g})$ under these conditions (Avogadro volume on Venus).
 - Use Maple or Mathematica and the van der Waals equation to obtain the Avogadro volume on Venus and compare it (find the percentage difference) with the result obtained using the ideal gas equation.

a) Convertimos T de $^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{K}$

$$25^{\circ}\text{C} = 25^{\circ}\text{C} + 273.15\text{K} = 298.15\text{K}$$

Resolvemos para V en una gas ideal y sustituimos:

$$V = \frac{NRT}{P} = \frac{(1\text{mol})(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(298.15\text{K})}{1\text{atm}}$$

$$V = V_{\text{Avogd}} = 24.46 \text{ L}$$

c) Se añadirá al pdf una captura del código en Python.

b) El proceso es análogo al inciso anterior.

$$V_{\text{Avogd}} = \frac{NRT}{P} = \frac{(1\text{mol})(0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(750\text{K})}{90\text{atm}} = 683.83 \text{ mL}$$

- 1.8 The van der Waals parameter b is a measure of the volume excluded due to the finite size of the molecules. Estimate the size of a single molecule from the data in Table 1.1.

"El parámetro es una medida de volumen excluido."

Para realizar este cálculo debemos asumir que la molécula es esférica, por tanto el parámetro (b) es igual al volumen estérico de cierto mol de moléculas i.e.

$$b = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)(N_A); \text{ escogeremos uno arbitrariamente, por ejemplo Hidrógeno diatómico.}$$

$$r = \left(\frac{3}{4}\frac{b}{\pi N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{3(0.0266 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}})}{4\pi (6.022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}})}\right)^{1/3} = 2.19 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.19 \text{ Å}$$

$$\begin{aligned} * b &= 0.0266 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\ &= 0.0266 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Pero se mencionó al inicio, hay un volumen excluido, el cual debemos identificar, esto es gracias al tamaño finito de las moléculas.

En una molécula diatómica (como es el caso que elegimos -hidrógeno diatómico-), se excluye un volumen igual a $V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3$ entonces notamos ahora que

$$b = \left(\frac{4}{3}\pi(2r)^3\right)\left(\frac{N_A}{2}\right) \text{ entonces rescribiremos de nuevo } r$$

$$b = \frac{4}{3}\pi 8r^3 \frac{N_A}{2} = \frac{16}{3}\pi r^3 N_A$$

$$\therefore r = \left(\frac{3}{16}\frac{b}{\pi N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{3(0.0266 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}})}{16\pi (6.022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}})}\right)^{1/3} = 1.38 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.38 \text{ Å}$$

| P (atm) | $V_m \left(\frac{L}{mol} \right)$ | Experi-mental | $V_m \left(\frac{L}{mol} \right)$ | Predicciones van der Waals |
|---------|------------------------------------|---------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 29.574 | | | 25.599 |
| 10 | 2.4490 | | | 2.4695 |
| 25 | 0.9000 | | | 0.9043 |
| 50 | 0.3800 | | | 0.3942 |
| 80 | 0.1187 | | | 0.1493 |
| 100 | 0.0693 | | | 0.0900 |
| 200 | 0.0523 | | | 0.0700 |
| 500 | 0.0440 | | | 0.0597 |
| 1000 | 0.0400 | | | 0.0542 |

Haremos un poco de álgebra sobre la ecn de van der Waals para poder iterar sobre V_m .

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \quad \text{Para CO}_2$$

$$(PV_m^2 + a)(V_m - b) = RTV_m^2 \quad a = 3.59 \frac{L^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2}$$

$$PV_m^3 - PV_m^2b + aV_m - ab = RTV_m^2 \quad b = 0.0427 \frac{L}{\text{mol}}$$

$$PV_m^3 + V_m^2(Pb + RT) + aV_m - ab = 0$$

$$PV_m^3 - V_m^2 [P(0.0427 \frac{L}{\text{mol}}) + RT] + (3.59 \frac{L^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2})V_m - 0.153 \frac{L^3 \text{ atm}}{\text{mol}^3} = 0$$

Ahora solo queda iterar los valores de P en la ecuación polinomial de 3^{er} grado obtenida. Notese que obtendremos 3 soluciones por x^{er}, de 3^{er} orden, de las cuales 2 son complejas y solo una es real.

27.03.2089

* Python

- 1.10 Use Mathematica or Maple to plot the van der Waals p-V curves for some of the gases listed in Table 1.1; see Appendix 1.2 for sample programs. In particular, compare the van der Waals curves for CO₂ and He with the ideal gas equation.

Se añadirá al pdf una captura del código en Python.

- 1.11 From the van der Waals equation, using (1.4.2) obtain (1.4.3) and (1.4.4). (These calculations may also be done using Mathematica or Maple.)

La ecn de van der Waals es

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}, \quad \text{entonces}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \right) = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2aV_m}{V_m^3} = \boxed{\frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right) = \frac{2RT(V_m - b)}{(V_m - b)^4} - \frac{6aV_m^2}{V_m^6} = \boxed{\frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0}$$

Basta usar Mathematica que resolver este sistema de ecuaciones de dos incógnitas.

Al resolverlo obtenemos que $V_{nc} = 3b$; $T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$ y si sustituimos estos últimos en la ecn de van der Waals.

$$P = \frac{\frac{RT}{8a}}{\frac{3b - b}{27Rb}} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{27b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a - 3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

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

* Python

- 1.12 Using Table 1.1 and the relations (1.4.4) obtain the critical temperature T_c , critical pressure p_c and critical molar volume V_{mc} for CO_2 , H_2 and CH_4 . Write a Maple or Mathematica code to calculate the van der Waals constants a and b given T_c , p_c and V_{mc} for any gas.

| Gas | $a \left(\frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} \right)$ | $b \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)$ |
|---------------|---|--|
| CO_2 | 3.59 | 0.0427 |
| H_2 | 0.244 | 0.0266 |
| CH_4 | 2.25 | 0.0428 |

Como dice el enunciado usaremos los datos de los gases que indican provenientes de la tabla 1.1 y usaremos las relaciones $T_c = \frac{8a}{27b^2}$; $P_c = \frac{a}{27b^2}$; $V_{mc} = 3b$ (1.4.4). Como solo se necesita sustituir, vaciaré los resultados en otra tabla.

| Gas | T_c (K) | P_c (atm) | V_{mc} (L) |
|---------------|-----------|-------------|--------------|
| CO_2 | 303.57 | 72.92 | 0.1281 |
| H_2 | 33.12 | 12.77 | 0.0798 |
| CH_4 | 189.82 | 45.49 | 0.1284 |

Para calcular las constantes a y b dado T_c , P_c y V_{mc} de cualquier gas se añadirá una capa roja al rodé del código en Python.

- 1.13 Using Mathematica or Maple obtain equation (1.4.6) from equation (1.4.5).

$$Tr = \frac{T}{T_c}; \quad Vr = \frac{V_m}{V_{mc}}; \quad Pr = \frac{P}{P_c} \quad (1.4.5)$$

La ecuación de van der Waals es

$$P = \frac{RT}{V_n - b} - \frac{a}{V_n^2} \quad ; \quad \text{si resolvemos para } T, V_n \text{ y } P$$

en las ecn's (1.4.5) y sustituimos las de (1.4.4) obtenemos:

$$T = Tr T_c = Tr \left(\frac{8a}{27b^2} \right); \quad V_m = V_r V_{mc} = V_r (3b); \quad P = Pr P_c = Pr \left(\frac{a}{27b^2} \right)$$

Ahora solo se sustituyen estos valores en la ecn de van der Waals

$$\frac{Pr a}{27b^2} = \frac{\frac{8}{27} Tr a}{3V_r b - b} - \frac{a}{9V_r^2 b^2} = \frac{8 Tr a}{27b^2 (3V_r - 1)} - \frac{a}{9V_r^2 b^2}$$

$$Pr = \left(\frac{27b^2}{a} \right) \left(\frac{8 Tr a}{27b^2 (3V_r - 1)} - \frac{a}{9V_r^2 b^2} \right) = \frac{8 Tr}{3V_r - 1} - \frac{27}{9V_r^2}$$

$$\boxed{Pr = \frac{8 Tr}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}}$$