

FI2004-1 Termodinámica.

Profesor: Marcel Clerc.

Auxiliar: Roberto Gajardo.

Ayudante: David Pinto.



Desarrollo Auxiliar 2: Ecuación de estado de un gas.

30 de Marzo del 2021.

P1. Ecuación de Van der Wals:

Recordamos de la clase auxiliar anterior la ley de los gases ideales:

$$PV = NkT \quad (1)$$

Donde P es la presión, V es el volumen del gas, N es la cantidad de partículas que lo conforman, T es su temperatura y k es la constante de Boltzmann. Tal como se dice en el enunciado, esta ecuación de estado modela las componentes de un gas como partículas puntuales interactuando a través de colisiones perfectamente elásticas, y es bastante útil para modelar el comportamiento de gases que están suficientemente diluidos, pero en el caso de gases muy densos (o fluidos en estado líquido) esta ley no logra predecir el comportamiento experimental, ya que sus hipótesis son poco realistas para estos sistemas.

Una mejora a esta ley es la *ecuación de estado de Van der Wals* propuesta por Johannes van der Waals en 1873. Esta ecuación consiste en tomar la ley de los gases ideales mostrada en (1) y hacer algunas correcciones para acercarnos a una situación más realista para un gas. Primero, sabemos que las partículas de un gas no son puntuales, sino que ocupan un volumen finito en el espacio, por lo tanto si asumimos que todas las partículas del gas son de una misma especie, y que cada partícula de gas tiene un volumen propio b , el volumen disponible para que las partículas se desplacen es el volumen total del recipiente V menos el volumen que ocupan las N partículas, es decir, $V - Nb$. Por otro lado las partículas de gas pueden interactuar entre ellas a través de fuerzas intermoleculares, las cuales aportan a la presión del gas. Esta contribución a la presión será más intensa si la densidad de partículas $\frac{N}{V}$ es grande, y entonces si P es la presión para el gas en el modelo de gas ideal, debemos agregar la cantidad¹ $a \left(\frac{N}{V}\right)^2$, donde a es una constante que da cuenta de las fuerzas intermoleculares. Con todo esto, en resumen la ecuación de Van der Waals consiste en hacer los siguientes cambios en la ley de los gases ideales:

$$V \rightarrow V - Nb \quad ; \quad P \rightarrow P + \frac{aN^2}{V^2}$$

Entonces, reemplazando en (1), llegamos a la ecuación del enunciado:

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \quad (2)$$

a) Para calcular el trabajo recordamos la expresión de la clase auxiliar anterior:

$$W = \int_{V_0}^V P(V) dV$$

¹El hecho de que esta contribución a la presión dependa de la densidad de partículas al cuadrado es empírico, lo importante es entender que debe depender de esta cantidad.

Reordenando la expresión (2) podemos encontrar $P(V)$ para el gas de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \Rightarrow P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

Entonces, reemplazando en la integral y desarrollando tendremos lo siguiente:

$$W = \int_{V_0}^V \left[\frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \right] dV = NkT \int_{V_0}^V \frac{dV}{V - Nb} - aN^2 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^2}$$

Dado que $Nb < V$ (porque necesitamos que las N partículas estén dentro del volumen V), la primera integral es el logaritmo natural del denominador, mientras que la segunda integral es $\frac{1}{V}$, entonces:

$$\begin{aligned} \Rightarrow W &= NkT [\ln(V - Nb)] \Big|_{V_0}^V - aN^2 \left[-\frac{1}{V} \right] \Big|_{V_0}^V \\ \Rightarrow W &= NkT (\ln(V - Nb) - \ln(V_0 - Nb)) - aN^2 \left(-\frac{1}{V} + \frac{1}{V_0} \right) \end{aligned}$$

Entonces, usando la propiedad para la resta de logaritmos concluimos que el trabajo realizado en este sistema cuando variamos el volumen desde V_0 a un volumen arbitrario V es:

$$\Rightarrow \boxed{W = NkT \ln \left(\frac{V - Nb}{V_0 - Nb} \right) - aN^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right)}$$

El primer término de esta expresión es prácticamente idéntico a nuestro resultado para un gas ideal de la clase auxiliar anterior, y entonces cuando $V > V_0$ el signo de ese término será positivo (el gas realiza trabajo sobre el medio externo) y cuando $V < V_0$ el término será negativo (el medio externo realiza trabajo sobre el gas). El segundo término es proporcional a la constante a , y entonces da cuenta del trabajo que se genera en este cambio de volumen a causa de la fuerza entre las moléculas. En el caso de atracción entre moléculas, es decir $a > 0$, notamos que en el caso $V < V_0$ este término es positivo, lo que significa que al comprimir el gas la fuerza de atracción entre las partículas está aportando al proceso de compresión, mientras que en el caso $V > V_0$ este término es negativo, y es porque al agregar volumen estamos agregando energía para que las partículas se alejen y venzan a las fuerzas de atracción².

b) Recordamos la expresión $P(V)$ que obtuvimos en la parte anterior para el gas de Van der Waals:

$$P(V) = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (3)$$

Tal como se dice en el enunciado, el punto crítico corresponde a aquel punto en la curva $P(V)$ tal que la primera y segunda derivada con respecto al volumen (dejando el resto de términos constantes) se anulan, es decir, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

²En realidad esta última interpretación también depende del signo de a , que nos dirá si las fuerzas son de atracción o repulsión (para este modelo, esto es cuando $a > 0$ y $a < 0$, respectivamente).

Partimos con la primera condición:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial V} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \right) = 0 \Rightarrow -\frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^2} + 2a \frac{N^2}{V_c^3} = 0 \\ &\Rightarrow 2a \frac{N^2}{V_c^3} = \frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^2}\end{aligned}\quad (4)$$

Donde el subíndice “c” hace referencia a la cantidad en el punto crítico. Ahora desarrollamos la segunda condición:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + 2a \frac{N^2}{V^3} \right) = 0 \Rightarrow \frac{2NkT_c}{(V_c - Nb)^3} - 6a \frac{N^2}{V_c^4} = 0 \\ &\Rightarrow 3a \frac{N^2}{V_c^4} = \frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^3}\end{aligned}\quad (5)$$

Estas dos expresiones nos permiten despejar el volumen crítico V_c , para lo cual dividimos (4) en (5), y así:

$$\begin{aligned}\frac{2a \frac{N^2}{V_c^3}}{3a \frac{N^2}{V_c^4}} &= \frac{\frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^2}}{\frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^3}} \Rightarrow \frac{2aN^2}{V_c^3} \frac{V_c^4}{3aN^2} = \frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^2} \frac{(V_c - Nb)^3}{NkT_c} \\ &\Rightarrow \frac{2}{3}V_c = V_c - Nb \Rightarrow \boxed{V_c = 3Nb}\end{aligned}$$

Ahora, para encontrar la temperatura crítica T_c podemos reemplazar este valor de V_c en la expresión (4) o (5). Usando la primera:

$$\begin{aligned}2a \frac{N^2}{V_c^3} &= \frac{NkT_c}{(V_c - Nb)^2} \Rightarrow \frac{2aN^2}{27N^3b^3} = \frac{NkT_c}{(3Nb - Nb)^2} \\ &\Rightarrow \frac{2a}{27Nb^3} = \frac{NkT_c}{4N^2b^2} \Rightarrow \boxed{T_c = \frac{8a}{27kb}}\end{aligned}$$

Por último, ahora que tenemos V_c y T_c podemos reemplazarlos en la ecuación de estado (3) y obtener así la presión crítica P_c :

$$\begin{aligned}P_c &= \frac{NkT_c}{V_c - Nb} - \frac{aN^2}{V_c^2} = \frac{Nk \frac{8a}{27kb}}{3Nb - Nb} - \frac{aN^2}{(3Nb)^2} \\ &\Rightarrow P_c = \frac{8Na}{27b(2Nb)} - \frac{aN^2}{9N^2b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9N^2} \Rightarrow \boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}\end{aligned}$$

Es importante entender que este procedimiento no se hubiese podido desarrollar en el caso de un gas ideal, ya que en ese caso la expresión para $P(V)$ no tiene un punto de inflexión para ningún valor de T , V o P . Eso nos dice que el modelo de gas ideal no puede decir nada acerca de los cambios de estado de la materia, ya que estos están asociados a puntos críticos, y entonces este modelo simplificado no puede ser de mucha utilidad práctica para el estudio de sistemas en cambio de estado.

Por último, tal como se pide en el enunciado se grafican curvas P v/s V para distintas temperaturas, en particular, para una temperatura menor, igual y mayor a la temperatura crítica, obteniéndose el siguiente resultado:

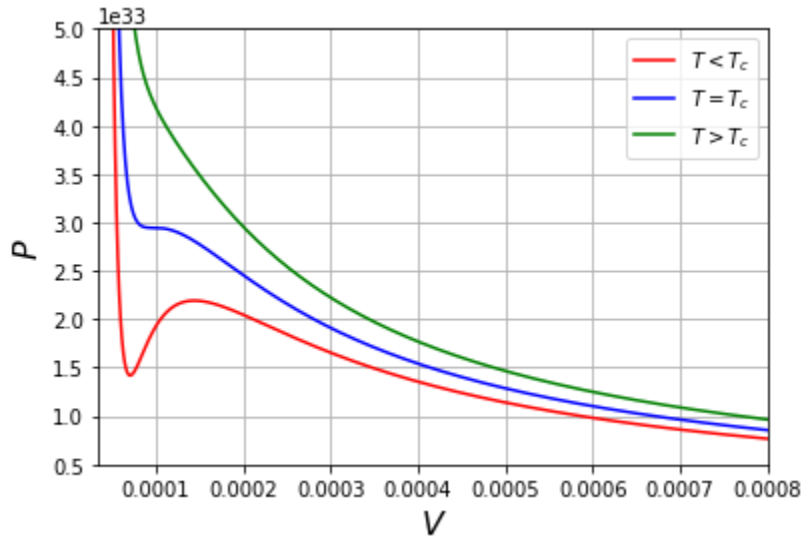


Figura 1: Curvas $P(V)$ con $a = 2,25 \cdot 10^{-22}$, $b = 5,32 \cdot 10^{-29}$ y $N = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Podemos darnos cuenta de que existe un cambio en la forma de las curvas al cambiar la temperatura. Primero, para temperaturas mayores a la temperatura crítica la función $P(V)$ tiene la forma de la curva **verde**, la cual es muy parecida a la curva de un gas ideal, con lo cual podemos inferir que este régimen corresponde sólo a la fase gaseosa.

Por otro lado para temperaturas menores a la temperatura crítica la función $P(V)$ tienen la forma de la curva **roja**, la cual tiene comportamientos interesantes en sus extremos. Podemos notar que para $V \ll 1$ (volumen pequeño) la porción de la curva roja es muy empinada, y eso nos dice que en este régimen un pequeño cambio en el volumen genera un gran cambio en la presión, lo cual es una característica de la **fase líquida** (baja compresibilidad). Para $V \gg 1$ (volumen grande) un cambio en el volumen genera un pequeño cambio en la presión, lo cual es característico de la **fase gaseosa** (alta compresibilidad). En ese sentido la ecuación de estado de Van der Waals es cualitativamente válida para la fase líquida y gaseosa, a diferencia de la ley de los gases ideales que sólo modela la fase gaseosa, sin embargo es importante entender que la ecuación de Van der Waals no es del todo correcta, ya que el loop que se puede observar en la curva roja ($T < T_c$) corresponde a estados inestables que no pueden existir en la naturaleza.

Finalmente, en la temperatura crítica la función $P(V)$ tiene la forma de la curva **azul**, donde claramente podemos ver el punto de inflexión. Notamos que un pequeño cambio en el volumen o la presión desde ese punto nos entrega el comportamiento de la fase líquida o gaseosa, y en ese sentido el punto de inflexión corresponde al punto crítico, donde coexisten ambas fases.

P2. Ecuación de Dieterici:

Tenemos la ecuación de estado de Dieterici, la cual es:

$$P(V - Nb) = NkT \exp\left(-\frac{Na}{VkT}\right)$$

Si pasamos dividiendo el factor $V - Nb$ obtendremos la función $P(V)$ que nos da la presión del gas en función del volumen, y así:

$$\Rightarrow P(V) = \frac{NkT}{V - Nb} \exp\left(-\frac{Na}{VkT}\right) \quad (6)$$

Tal como se mencionó en la parte (b) de la pregunta anterior, el punto crítico corresponde a aquel punto en la curva $P(V)$ tal que la primera y segunda derivada con respecto al volumen (dejando el resto de términos constantes) se anulan, es decir, cuando se cumplen las siguientes condiciones:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

Partimos con la primera condición:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial V} = 0 &\Rightarrow NkT \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V - Nb} \right) \exp\left(-\frac{Na}{VkT}\right) + \frac{1}{V - Nb} \frac{\partial}{\partial V} \left(\exp\left(-\frac{Na}{VkT}\right) \right) \right] = 0 \\ &\Rightarrow -\frac{1}{(V_c - Nb)^2} \exp\left(-\frac{Na}{V_c k T_c}\right) + \frac{Na}{(V_c - Nb)k T_c V_c^2} \exp\left(-\frac{Na}{V_c k T_c}\right) = 0 \end{aligned}$$

Donde el subíndice “c” hace referencia a la cantidad en el punto crítico. Como la exponencial es siempre positiva entonces podemos cancelarla de ambos términos, y así obtenemos la siguiente condición:

$$\Rightarrow \frac{1}{V_c - Nb} = \frac{Na}{k T_c V_c^2} \quad (7)$$

Ahora desarrollamos la condición asociada a que se anule la segunda derivada, y entonces:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left\{ NkT \left[-\frac{1}{(V - Nb)^2} \exp\left(-\frac{Na}{VkT}\right) + \frac{Na}{(V - Nb)k T V^2} \exp\left(-\frac{Na}{VkT}\right) \right] \right\} = 0 \\ &\Rightarrow \left[\frac{2}{(V_c - Nb)^3} - \frac{Na}{(V_c - Nb)^2 k T_c V_c^2} + \frac{N^2 a^2}{(V_c - Nb)k^2 T_c^2 V_c^4} - \frac{Na(V_c^2 + 2V_c(V_c - Nb))}{(V_c - Nb)^2 k T_c V_c^4} \right] \exp\left(-\frac{Na}{V_c k T_c}\right) = 0 \end{aligned}$$

Al cancelar la exponencial y seguir desarrollando la expresión anterior, tendremos la siguiente condición:

$$\Rightarrow \frac{2}{(V_c - Nb)^2} - \frac{2Na}{(V_c - Nb)k T_c V_c^2} + \frac{N^2 a^2}{k^2 T_c^2 V_c^4} - \frac{2Na}{k T_c V_c^3} = 0 \quad (8)$$

Si reemplazamos la expresión (7) en (8) tendremos que:

$$\Rightarrow \frac{2N^2 a^2}{k^2 T_c^2 V_c^4} - \frac{2N^2 a^2}{k^2 T_c^2 V_c^4} + \frac{N^2 a^2}{k^2 T_c^2 V_c^4} - \frac{2Na}{k T_c V_c^3} = 0$$

Los dos primeros términos se cancelan entre si, y al desarrollar los términos restantes encontramos una relación entre V_c y T_c :

$$\frac{N^2 a^2}{k^2 T_c^2 V_c^4} - \frac{2Na}{k T_c V_c^3} = 0 \Rightarrow T_c = \frac{Na}{2kV_c} \quad (9)$$

Si ahora ingresamos esta expresión en la condición (7), podremos despejar el volumen crítico:

$$\frac{1}{V_c - Nb} = \frac{Na}{k T_c V_c^2} \Rightarrow \frac{1}{V_c - Nb} = \frac{Na}{k V_c^2} \frac{2kV_c}{Na} \Rightarrow V_c - Nb = \frac{V_c}{2} \Rightarrow \boxed{V_c = 2Nb}$$

Reemplazando este valor en la expresión (9) podemos obtener la temperatura crítica, y así:

$$T_c = \frac{Na}{2k(2Nb)} \Rightarrow \boxed{T_c = \frac{a}{4kb}}$$

Finalmente, ingresando el valor de V_c y T_c en la ecuación de estado (6) obtendremos la presión crítica:

$$P_c = \frac{NkT_c}{V_c - Nb} \exp\left(-\frac{Na}{V_c k T_c}\right) \Rightarrow \boxed{P_c = \frac{a}{4b^2} e^{-2}}$$