

Capítulo 2. EdE de van der Waals. Derivadas parciales

EdE de gases reales. EdE de van der Waals

Derivadas parciales. Dilatación cúbica y
Compresibilidad isotérmica



Recordemos

Gas ideal

Moléculas de un gas ideal son esferas rígidas que tienen volumen despreciable.

No experimentan fuerzas intermoleculares y su única interacción es a través de choques completamente elásticos.

El volumen del gas es igual al volumen del recipiente que los contiene.



EdE de gases reales

Se han propuesto muchas ecuaciones que describen las relaciones P-V-T de los gases con más exactitud que la EdE de un gas ideal.

EdE de van der Waals (1873)

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

o

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad v = \frac{V}{n}$$

En estas ecuaciones:

a y b : Son constantes empíricas. Difieren de un gas a otro.

b : Representa aproximadamente el volumen de un mol de moléculas. El volumen total de moléculas es nb .

$V - nb$: Volumen neto disponible para que se muevan (ya que nb representa la reducción del volumen debido al tamaño finito de las moléculas).

a : Depende de las fuerzas de atracción intermoleculares.



Problema : En el oxígeno, la medición de los coeficientes de van der Waals nos da:

$$a = 0.138 \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2} \quad y \quad b = 3.18 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Suponga que 1 mol de O_2 a $T = 50 \text{ K}$ están dentro de una caja cuyo volumen es 0.0224 m^3 .

¿Qué presión ejerce el gas conforme a:

a) EdE del gas ideal, y b) EdE de van der Waals?

Resp: a) $1.856 \times 10^4 \text{ Pa}$; b) $1.831 \times 10^4 \text{ Pa}$



Datos

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$T = 50 \text{ K}$$

$$V = 0.0224 \text{ m}^3$$

$$a = 0.138 \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2} ; b = 3.18 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$R = 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

a) Cálculo de P con EdE gas ideal

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 50 \text{ K}}{0.0224 \text{ m}^3}$$

$$P = 1.856 \times 10^4 \text{ Pa}$$



b) Cálculo de P con EdE de van der Waals

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 50 \text{ K}}{(0.0224 \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 3.18 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}})} - \frac{0.138 \times 10^{-5} \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2} \times 1 \text{ mol}^2}{(0.0224 \text{ m}^3)^2}$$

$$P = 1.831 \times 10^4 \text{ Pa}$$



Derivadas parciales. Dilatación cúbica y Compresibilidad isotérmica

Podemos imaginar la EdE de forma que una coordenada aparezca en función de las otras dos. Así,

$$V = f(T, P)$$

Un cambio infinitesimal de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio implica cambios dV , dT y dP . Un teorema fundamental del cálculo de derivadas parciales permite escribir:

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

dV : Diferencial total

Donde cada derivada parcial es, a su vez, función de T y P . Ambas derivadas parciales tienen un importante significado físico.



Coeficiente de dilatación cúbica

La dependencia del volumen de un sólido, líquido o gas con la temperatura a presión constante viene dada por:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [\text{K}]^{-1}$$

β : “valor de la pendiente $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ dividida por el volumen”

Nota: El valor de β es diferente para cada sustancia. Para gases y sólidos es siempre positivo. Para líquidos es casi siempre positivo, con algunas excepciones en la que es negativo en un pequeño intervalo de temperaturas.

Coeficiente de dilatación media

Para un intervalo finito de temperaturas entre T_1 y T_2 , viene definido por:

$$\bar{\beta} = \frac{1}{V_1} \left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \right) \quad \text{a} \quad P = \text{constante}$$



Compresibilidad Isotérmica

La dependencia del volumen de un sólido, líquido o gas con la presión a temperatura constante viene dada por:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad [\text{Pa}]^{-1}$$

El signo negativo se debe a que el volumen siempre disminuye al aumentar la presión. ($\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ es negativo). Este coeficiente resulta siempre positivo.

Nota: Sólidos y líquidos: su valor es muy pequeño y prácticamente constante para una determinada sustancia en intervalos de presión bastante altos. Ejemplo: aumento de presión de 1 bar, la disminución del volumen del orden del 0.001-0.0001%. Gases: Aumento de presión de 1 a 2 bar, el volumen se reduce a aproximadamente la mitad.

Compresibilidad media

$$\bar{\kappa} = -\frac{1}{V_1} \left(\frac{V_2 - V_1}{P_2 - P_1} \right) \quad \text{a} \quad T = \text{constante}$$



La expresión

$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ puede expresarse en función de **β y κ**

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$



Problema: Determine β y κ para el gas ideal.

Desarrollo:

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = nRT P^{-1}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} (-nRT P^{-2}) = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$



Ahora, en lugar de considerar que las derivadas parciales de V (o las magnitudes de β y κ) pueden calcularse si se conocen la EdE, podemos invertir este punto de vista. Si se conocen β y κ (medidas experimentalmente) como funciones de T y P , podemos determinar la EdE.

Problema propuesto: Consideremos un gas a baja presión. Supongamos que hemos determinado experimentalmente $\beta = \frac{1}{T}$ y $\kappa = \frac{1}{P}$. Determine la EdE del gas.

