

P] Desarrollar la ecuación de van der Waals en forma de ecuación virial.

Sol:

$$\text{ecuación virial: } Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (1)$$

$$\text{ec. de van der Waals: } \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad (2)$$

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

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad / \cdot v$$

$$\Rightarrow Pv = \frac{RT}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v}$$

$$\text{Y como } \frac{1}{1-d} = \sum_{n=0}^{\infty} d^n = 1 + d + d^2 + \dots ; |d| < 1$$

$$\Rightarrow Pv = RT \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots\right) - \frac{a}{v}$$

$$\Rightarrow \boxed{Pv = RT + \frac{RTb-a}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \dots}$$

P] Determinar la energía interna $U(V, T)$ para n moles de un gas de van der Waals.

hint: para cualquier sustancia se cumple: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

Sol:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Si $T = \text{cte}$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

de la ec. de van der Waals: $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$

$$\Rightarrow P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad ; \quad v = \frac{V}{n}$$

$$\Rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\text{entonces } dU = \left[T \cdot \frac{nR}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2} \right] dV$$

$$\Rightarrow U = -\frac{n^2 a}{V} + f(T)$$

$$\text{Luego, } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = f'(T) \quad \text{pero, por definición } C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow f(T) = \int C_V dT + \text{cte} \quad ; \quad \text{suponiendo } C_V \text{ cte se tiene}$$

$$\Rightarrow f(T) = C_V T + \text{cte}$$

$$\therefore \boxed{U = -\frac{n^2 a}{V} + C_V T + \text{cte}}$$

propuesto: Determinar la entropía de un gas de van der Waals

$$\text{rpta: } S = C_V \ln T + nR \ln(V - nb) + \text{cte}$$

P1 Demostrar que en una transformación adiabática cuasiestática de un gas de van der Waals con $C_v = \text{cte}$ se cumple que $T(v-b)^{R/C_v} = \text{cte}$

Sol:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$$

$$= C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv$$

de antes, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ (para un gas de van der Waals)

$$\Rightarrow dU = C_v dT + \left[\frac{RT}{v-b} - P\right] dv \quad (1)$$

por otro lado, de la 1ª ley, $dU = \overset{0 \text{ (adiabático)}}{\cancel{dQ}} - P dv \quad (2)$

$$(1) = (2) \Rightarrow C_v dT + \frac{RT}{v-b} dv = 0 \quad / \cdot \frac{1}{n} \quad ; \quad v = \frac{V}{n}$$

$$C_v = \frac{C_v}{n}$$

$$\Rightarrow C_v dT + \frac{RT}{v-b} dv = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dv}{v-b} = 0$$

$$\Rightarrow T(v-b)^{R/C_v} = \text{cte}$$

(a)
P] Calcular la temperatura de ebullición del agua a la presión de 2 atm, sabiendo que $\lambda_e = 4,07 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ a la presión de 1 atm. y 100°C

(b) Determinar la variación $\frac{dT}{dp}$ del punto de fusión del agua con la presión.

Datos: a 1 atm y 0°C , $\rho_a = 0,9997 \text{ g/cm}^3$, $\rho_h = 0,9168 \text{ g/cm}^3$
y calor latente de fusión $\lambda_f = 80 \text{ cal/g}$

Sol:

(a) $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{23}}{T(v_3 - v_2)}$ $\xrightarrow[\text{de vaporización}]{\text{aprox. curva}}$ $\ln P = -\frac{\lambda_{23}}{RT} + \text{cte}$

A $P_1 = 1 \text{ atm}$ y $T_1 = 100^\circ\text{C}$, $\ln P_1 = -\frac{\lambda_e}{RT_1} + \text{cte} \xrightarrow{(1)} \text{Conozco cte}$

A $P_2 = 2 \text{ atm}$ y $T_2 = ?$, $\ln P_2 = -\frac{\lambda_e}{RT_2} + \text{cte} \quad (2)$

(1)-(2) $\Rightarrow \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\frac{\lambda_e}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{4,07 \cdot 10^4}{8,31}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_2}\right)$

$\Rightarrow \boxed{T_2 = 394 \text{ K} = 121^\circ\text{C}}$

(b) $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_f}{T(v_a - v_h)}$ con $v_a = \frac{1}{\rho_a}$ y $v_h = \frac{1}{\rho_h}$

Reemplazando los valores numéricos:

$\frac{dP}{dT} = -1,36 \cdot 10^7 \text{ [Pa/K]} \Rightarrow \boxed{\frac{dT}{dP} = -7,37 \cdot 10^{-8} \text{ [K/Pa]}}$

(se usó que $1 \text{ cal} \approx 4,186 \text{ J}$)

P] La presión de vapor P del amoníaco sólido queda expresado mediante la relación $\ln P = 23,03 - 3754/T$ y la del amoníaco líquido por $\ln P = 19,49 - 3063/T$ en que la presión se mide en mm. de Hg

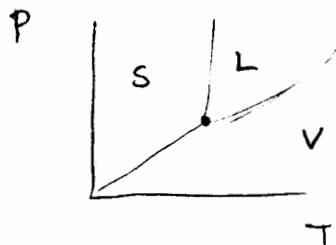
(a) Determinar la presión del pto triple.

(b) Det. las Calores latentes de sublimación (λ_{13}), vaporización (λ_{23}) y fusión (λ_{12}) correspondiente a esta sustancia.

Sol:

(a) sólido-vapor: $\ln P = 23,03 - \frac{3754}{T}$

líquido-vapor: $\ln P = 19,49 - \frac{3063}{T}$



pto triple: intersección de las curvas

$$\Rightarrow 23,03 - \frac{3754}{T} = 19,49 - \frac{3063}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{T = 195,2 \text{ K}}$$

$$(b) \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{13}}{T(v_3 - v_1)} \stackrel{v_1 \ll v_3}{\approx} \frac{\lambda_{13}}{T v_3} = \lambda_{13} \frac{P}{R T^2} \quad (1)$$

↑
gas ideal

$$\text{Y como } \ln p = 23,03 - \frac{3754}{T} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = + 3754 \frac{P}{T^2} \quad (2)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow \lambda_{13} = 3754 \cdot R = 3754 \cdot 8,314 = \boxed{31211 \text{ J/mol}}$$

Para λ_{23} es análogo: $\boxed{\lambda_{23} = 25466 \text{ J/mol}}$

Finalmente, $\lambda_{13} = \lambda_{12} + \lambda_{23} \Rightarrow \boxed{\lambda_{12} = 5745 \text{ J/mol}}$