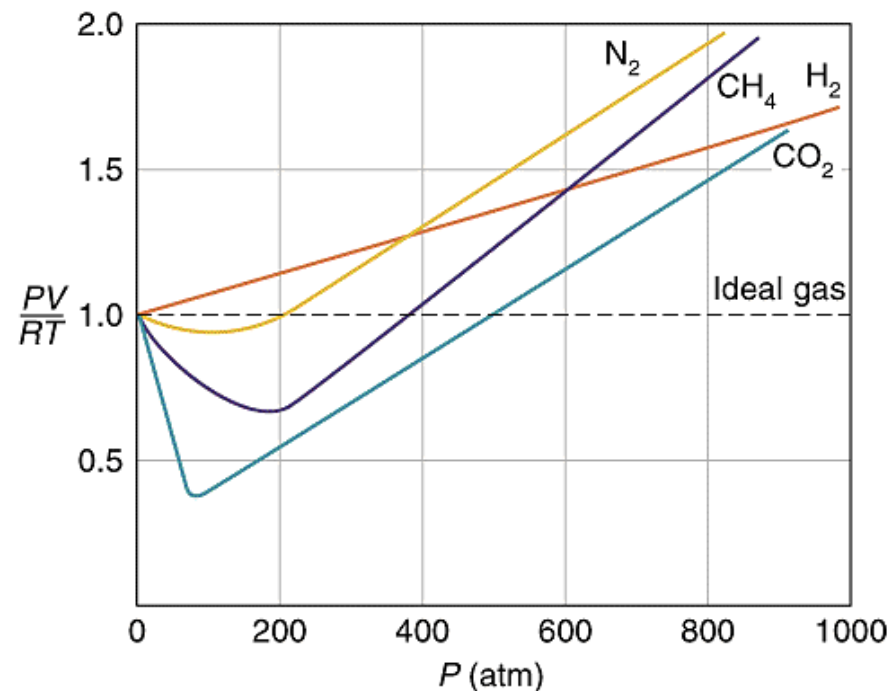


Clase 4

Ecuación de Estado de un Gas Real

- Hasta ahora hemos asumido “**gases ideales**” compuestos de partículas infinitesimales ($\mathbf{V_p=0}$), y sin fuerzas de repulsión y atracción entre las partículas ($\mathbf{F(r)=0}$). Bajo estos supuestos derivamos la ecuación de estado **$PV=NkT$** .

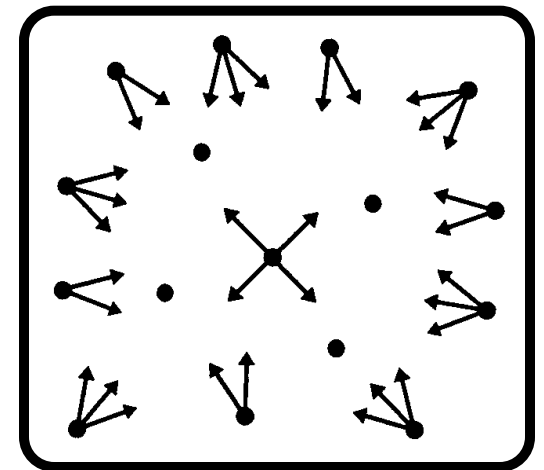
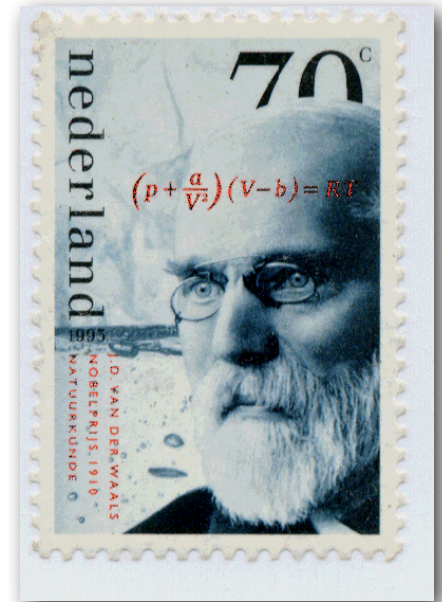


- Experimentalmente los **gases reales** siguen esta ecuación de estado solo cuando están muy diluidos (i.e. a baja presión). A presiones altas el comportamiento de los gases reales se desvia significativamente de la ecuación de estado para gases ideales.

Ecuación de Estado de van der Waals

- **Johannes van der Waals (1873)**: propuso una modificación a la ecuación de gas ideal para incluir el hecho de que las partículas tienen un volumen finito y que ejercen fuerzas de atracción entre ellas.
- Si suponemos que cada partículas tiene un volumen **b'**, entonces cuando **T → 0** el volumen no tiende a cero, si no que **V → Nb'**. Esto se puede lograr reemplazando **V** por **(V - Nb')** en la ecuación de gas ideal.
- Si existen fuerzas de atracción, las partículas en el interior del contenedor no se ven afectadas (**ΣF = 0**), pero las partículas cerca del borde se desaceleran antes de chocar con la pared. Las partículas chocan con menos momentum y la presión es más baja que para un gas ideal:

$$P_{ideal} = P_{real} + P_0$$



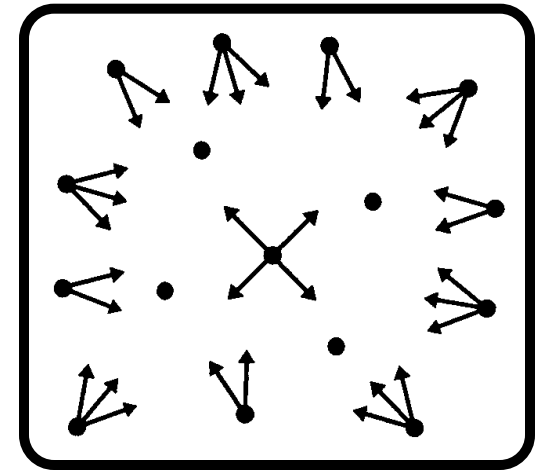
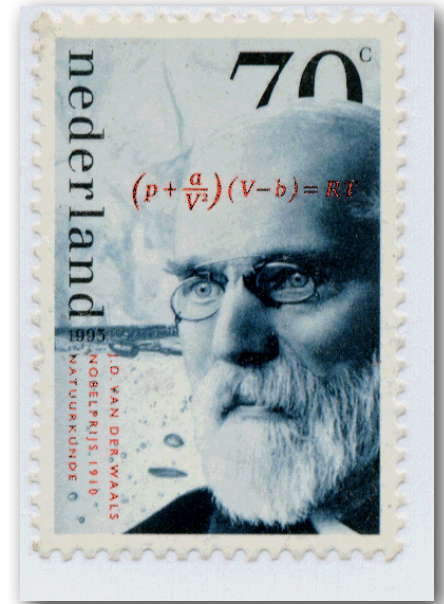
Ecuación de Estado de van der Waals

- La diferencia de presión P_0 es proporcional a la fuerza de atracción que sienten las partículas cerca de la pared, la que a su vez depende del número de partículas y la distancia media entre ellas. Estos dos factores dependen directamente de la densidad (N/V). La aproximación de van der Waals es:

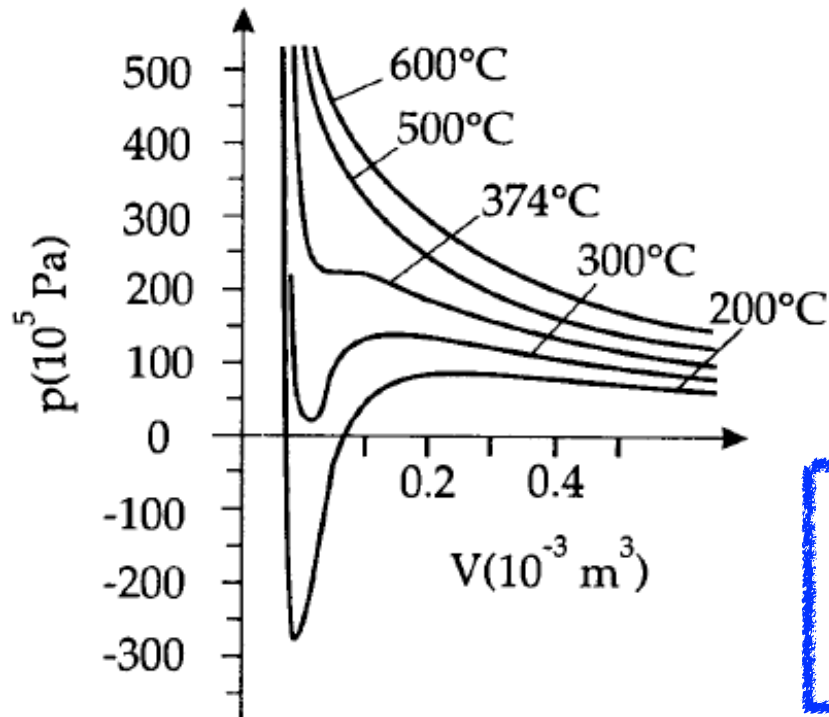
$$P_0 = a' \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

- Reemplazando el volumen y la presión en la ecuación de gas ideal obtenemos la ecuación de estado de van der Waals:

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



Ecuación de Estado de van der Waals



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

Se suele escribir en terminos del # **n** de moles en vez de **N**, con **b=N_Ab'** y **a=N_A²a'**

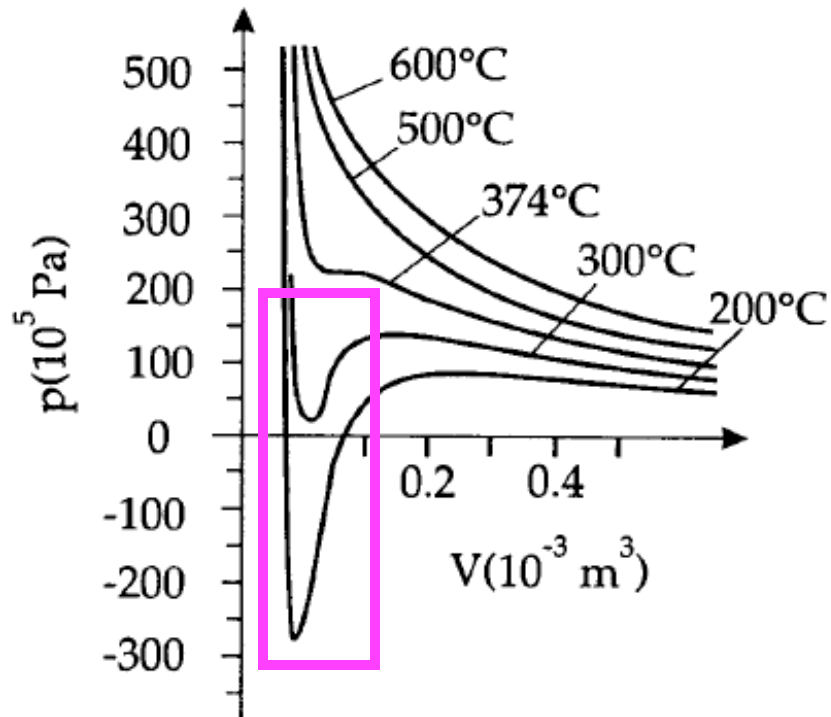
$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

Material	a (Pa m ⁶ mol ⁻²)	b (10 ⁻³ m ³ mol ⁻¹)
H ₂	0.01945	0.022
H ₂ O	0.56539	0.031
N ₂	0.13882	0.039
O ₂	0.13983	0.032
CO ₂	0.37186	0.043

- Las constantes **a** y **b** se determinan empíricamente para distintos gases.

- 1 mol de gas ideal a 1 bar (10⁵ Pa) y 300 K ocupa un volumen **V=RT/P=0.025 m³**, por lo tanto en condiciones normales las correcciones al volumen del gas (ver valores de **a** y **b**) son pequeñas (~10⁻³).

Ecuación de Estado de van der Waals



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

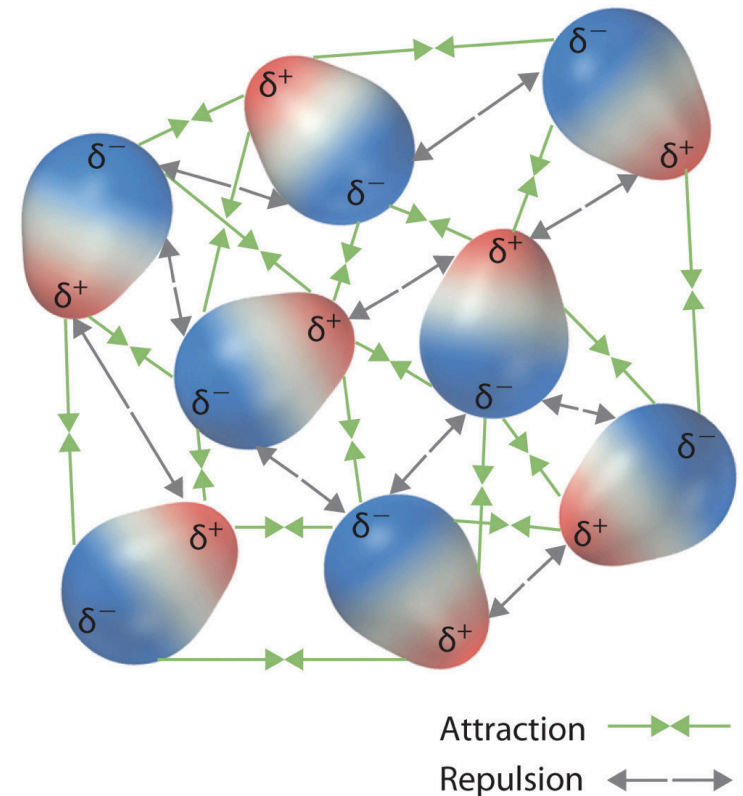
- A baja densidad ($\mathbf{N/V \rightarrow 0}$) se reduce a la ecuación de gas ideal.
- Describe mejor el comportamiento de gases a densidades altas

¿Presiones que disminuyen al comprimir el gas?
¿Presiones negativas?

La ecuación de van der Waals falla a bajas temperaturas. Volveremos a esto más adelante cuando estudiemos cambios de fase.

Ecuación de Estado de un Gas Real

- La ecuación de van der Waals es una aproximación para incluir el efecto de fuerzas de atracción entre las partículas. En realidad las fuerzas entre los átomos y moléculas (fuerzas intermoleculares) tienen comportamientos complejos que dependen de la estructura molecular.
- A distancias muy bajas las nubes de electrones empiezan a superponerse lo que se traduce en fuertes fuerzas de repulsión (principio de exclusión de Pauli).
- A distancias intermedias se generan fuerzas de atracción causadas por la polarización de la carga eléctrica dentro de los átomos y/o moléculas.
- A grandes distancias las interacciones se vuelven despreciables (e.g. gas ideal).



Ecuación de Estado de un Gas Real

- Como el comportamiento puede ser complejo y depende de las propiedades microscópicas del sistema a nivel molecular, es útil tener una ecuación de estado flexible que pueda ser determinada empíricamente para distintos compuestos.
- En la práctica se suelen utilizar expansiones basadas en polinomios de la presión (**P**) o la densidad (**N/V**) con coeficientes que son función de la temperatura. La más utilizada es la llamada “expansión virial”:

$$PV = Nkt + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$$

$$PV = Nkt + B'(T) \left(\frac{N}{V} \right) + C'(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots$$

- Los coeficientes **B(T)**, **C(T)**, etc. se pueden determinar empíricamente midiendo **P**, **V**, y **T** bajo distintas condiciones. En la práctica se suele aproximar a 1^{er} orden y conservar solo el coeficiente B(T) que se llama el “coeficiente virial”.

Ecuación de Estado de un Gas Real

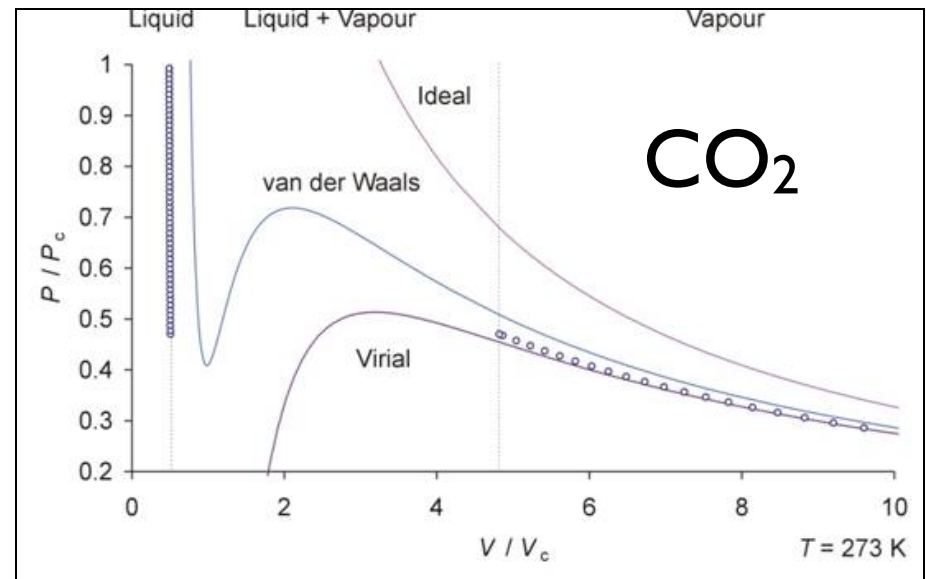
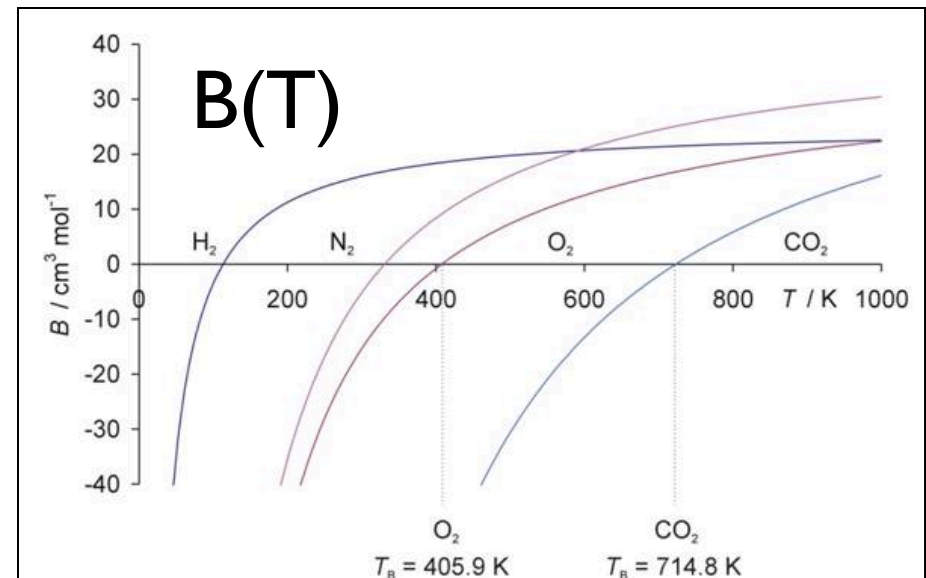
- Aproximando a 1er orden:

$$P(V - B(T)) = Nkt$$

- A temperaturas muy bajas dominan las fuerzas de atracción y el gas ocupa un volumen menor que el que ocuparía en ausencia de estas fuerzas ($B(T) < 0$).

- A temperaturas más altas dominan las fuerzas de repulsión y el gas ocupa un volumen mayor ($B(T) > 0$).

- Se define la “temperatura de Boyle” el valor de T para el cual $B(T) = 0$. A esta temperatura un gas real se comporta casi como un gas ideal.



Ecuación de Estado para Sólidos Ideales

$$V(T, p) = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$$

- El volumen aumenta de forma directamente proporcional a la temperatura y disminuye de forma directamente proporcional a la presión. Las dependencias en **T** y **p** están dadas por el coeficiente de expansión (**α**) y la compresibilidad (**κ**). El primero se mide experimentalmente a presión constante y el segundo a temperatura constante.

$$\alpha = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=p_0} \quad \kappa = - \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T=T_0}$$

- En condiciones standard los valores de **α** son del orden de **α~10⁻⁵ K⁻¹** y los valores de **κ** son del orden de **κ~10⁻¹¹ Pa⁻¹**. Es por esto que pequeños cambios en la temperatura pueden causar cambios de presión y estreses muy fuertes en estructuras.

