

Clase 29 18 Septiembre de 2014

Título de la nota

18/09/2014

Desviaciones de Idealidad (gases)

$$\lim_{P \rightarrow 0} P\bar{V} = RT$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{si } T \rightarrow 0 \quad \text{y/o } P \rightarrow \infty \quad V \rightarrow 0$$

Esto no corresponde a un comportamiento Real

Es decir el gas primero se licua y luego solidifica; razón por la cual el volumen tenderá a un valor constante correspondiente al de fase condensada

Adecuaciones de desviación de idealidad

Ecuación de Vander Waals (1876)

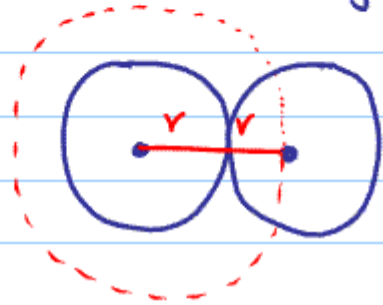
Origen { volumen excluido (volumen que ocupan las moléculas en función de sus dimensiones)

presión no ejercida (Fzas de interacción molecular)

la presión que un gas ejerce es función de la Fza con que las moléculas chocan contra las paredes del sistema. Si existen fuerzas de atracción; esta Fza se verá disminuida y por lo tanto esta presión se verá reducida.

Volumen de exclusión

2 moléculas rígidas esféricas se acercan a un máximo



no pueden acercarse a una distancia menor que 2 veces su radio. el volumen excluido es una esfera de radio igual al diámetro molecular

$$V_{\text{exclusión}} = \frac{1}{6} \tilde{n} (2d)^3 = \frac{4}{3} \tilde{n} d^3$$

que es para 2 moléculas; por lo que para una molécula

$$V_{\text{exclusión}} = \frac{2}{3} \tilde{n} d^3$$

Si se transforma a volumen de exclusión molar

$$\bar{V}_{\text{exclusión}} = \frac{2}{3} \pi d^3 N = b \quad b = 4/\text{mol}$$

Primera modificación ✓

$$P = \frac{nRT}{V-nb} \quad \text{ó} \quad P = \frac{RT}{\bar{V}-b}$$

Presión no ejercida

$$\lim_{T \rightarrow 0} V = nb = \lim_{P \rightarrow \infty} V$$

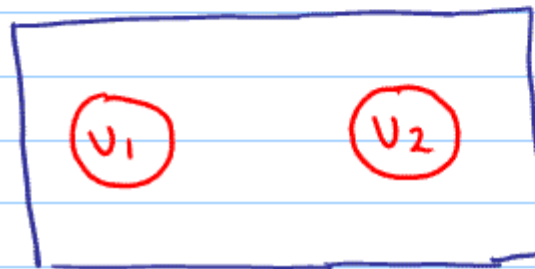
es decir existen fuerzas de interacción molecular (carácter atractivo)

$$F \propto C_1 C_2 \quad (\text{mezcla de gases o gas puro})$$

gas puro $C_1 = C_2$

$$C = \frac{n}{V}$$

por lo tanto



$$F \propto C^2 \therefore F \propto \frac{n}{V} \therefore F \propto \frac{n^2}{V^2}$$

$$F = \frac{a'n^2}{V^2} \quad p = \frac{F}{A} \quad p = \frac{a'n^2}{AV^2} = \frac{an^2}{V^2}$$

a = cte de Vonder Waals y de proporcionalidad

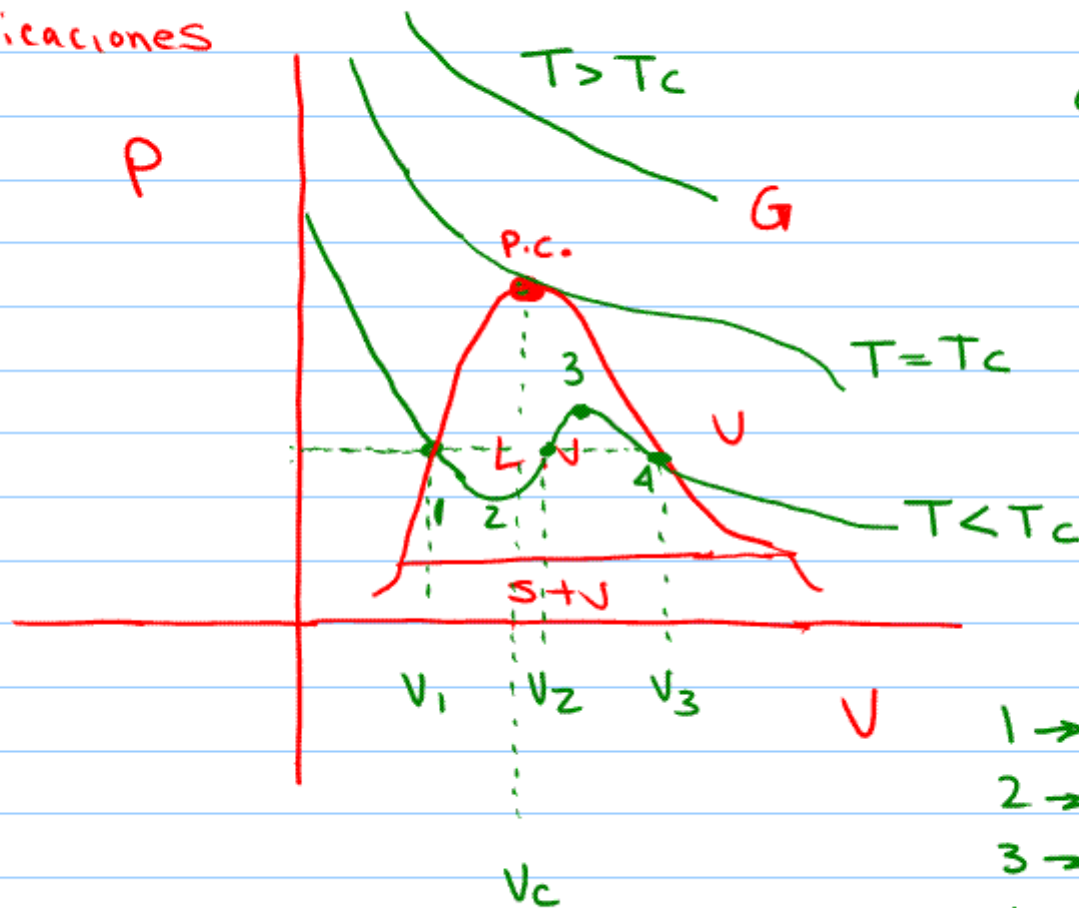
unidades de a

$$P_{\text{no ejercida}} = \frac{a n^2}{V^2} = \left(\frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2} \right) \left(\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \right) = \text{atm}$$

por lo tanto la ecuación queda:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \text{ó} \quad P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Implicaciones



esto implica que el volumen tiene:

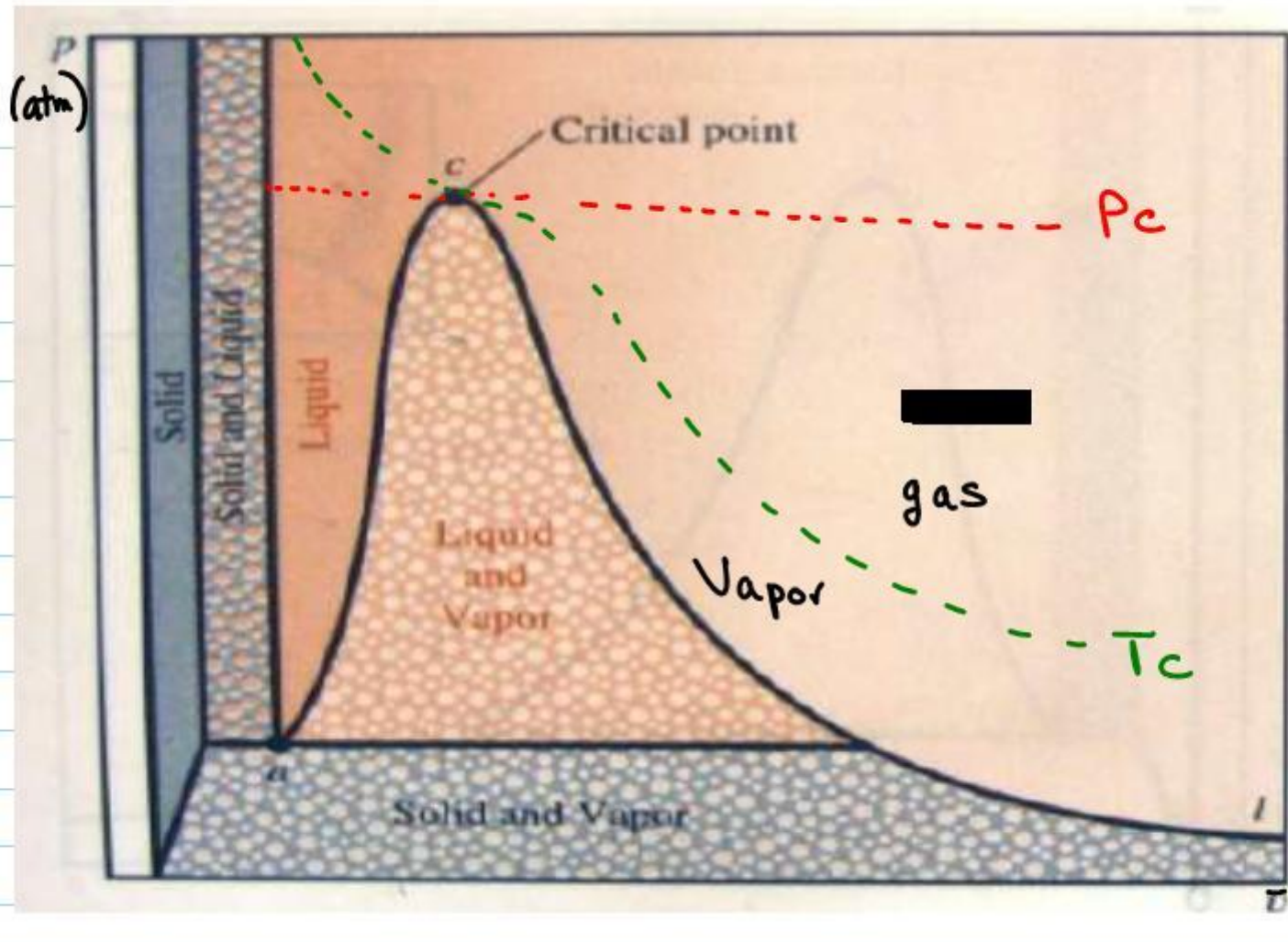
- 3 raíces iguales reales
- 1 raíz real, 2 imaginarias
- 3 raíces reales \neq

1 \rightarrow 2 metaestable

2 \rightarrow 3 imposible

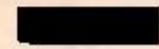
3 \rightarrow 4 posible vapor condensado

1 \rightarrow 4 transformación L \rightarrow V



gas $T > T_c$
 $P < P_c$

vapor $T < T_c$
 $P < P_c$



gas

Vapor

por lo tanto de acuerdo a la gráfica

en la isoterma crítica existe un punto de inflexión con su $P_{\text{crítica}}$

$$\frac{\partial T_c}{\partial V_c} = 0$$

$$\frac{\partial^2 T_c}{\partial V_c^2} = 0$$

en el punto crítico

o'

Cualquier notación es equivalente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{P.C.} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2} \right)_{P.C.} = 0$$

es decir la ecuación de Vander Waals en el punto crítico es:

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{an^2}{V_c^2}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} - \frac{a}{\bar{V}_c^2} \quad \text{por lo tanto es posible obtener las constantes } a \text{ y } b \text{ utilizando variables críticas}$$

a) Despejar T_c de la ecuación original

$$\left(P_c + \frac{a}{\bar{V}_c^2}\right) = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} \quad \therefore RT_c = \left(P_c + \frac{a}{\bar{V}_c^2}\right)(\bar{V}_c - b)$$

$$T_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{R} - \frac{P_c b}{R} + \frac{a}{\bar{V}_c R} - \frac{ab}{\bar{V}_c^2 R}$$

por lo tanto al aplicar las derivadas parciales

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}} \right)_{P.C.} = \frac{P_c}{R} - \frac{a}{\bar{V}_c^2 R} + \frac{2ab\bar{V}_c}{\bar{V}_c^4 R} = \frac{P_c}{R} - \frac{a}{\bar{V}_c^2 R} + \frac{2ab}{\bar{V}_c^3 R} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial \bar{V}^2} \right)_{P.C.} = \frac{2a\bar{V}_c}{\bar{V}_c^4 R} - \frac{6ab\bar{V}_c^2}{\bar{V}_c^6 R} = \frac{2a}{\bar{V}_c^3 R} - \frac{6ab}{\bar{V}_c^4 R} = 0$$

igualando y eliminando

$$\left(\frac{P_c}{R} - \frac{a}{\bar{V}_c^2 R} + \frac{2ab}{\bar{V}_c^3 R} = 0 \right) \frac{3}{\bar{V}_c} = \frac{3P_c}{\bar{V}_c R} - \frac{3a}{\bar{V}_c^3 R} + \frac{6ab}{\bar{V}_c^4 R}$$

$$\frac{2a}{\bar{V}_c^3 R} - \frac{6ab}{\bar{V}_c^4 R} = 0$$

$$\frac{2a}{\bar{V}_c^3 R} - \frac{6ab}{\bar{V}_c^4 R}$$

b) Obtención de a

$$\frac{3P_c}{\bar{V}_c R} - \frac{a}{\bar{V}_c^3 R} = 0$$

$$\frac{3P_c}{\cancel{R\bar{V}_c}} = \frac{a}{\cancel{\bar{V}_c^3 R}} \therefore$$

$$a = 3P_c \bar{V}_c^2$$

$$3 \text{ atm} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^2$$

$$a = \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2} \text{ unidades}$$

c) obtención de b

$$\frac{2a}{\bar{V}_c^3 R} - \frac{6ab}{\bar{V}_c^4 R} = 0$$

$$\frac{2(3P_c \bar{V}_c^2)}{\bar{V}_c^3 R} = \frac{6(3P_c \bar{V}_c^2) b}{\bar{V}_c^4 R}$$

$$\frac{6P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}_c^3 R} = \frac{18P_c \bar{V}_c^2 b}{\bar{V}_c^4 R}$$

$$\frac{6}{\bar{V}_c} = \frac{18b}{\bar{V}_c^2}$$

$$\frac{6 \bar{V}_c}{18} = b$$

$$b = \frac{1}{3} \bar{V}_c$$

$$= \frac{1}{3} \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)$$

obtención de R

de la ecuación original

$$P_c = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} - \frac{a}{\bar{V}_c^2} \quad \therefore \left(P_c + \frac{a}{\bar{V}_c^2} \right) (\bar{V}_c - b) = RT_c$$

$$\left(P_c + \frac{3P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}_c^2} \right) \left(\bar{V}_c - \frac{1}{3} \bar{V}_c \right) = RT_c$$

$$\left(P_c + \frac{3P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}_c^2} \right) \left(\frac{2}{3} \bar{V}_c \right) = RT_c$$

$$(P_c + 3P_c) \left(\frac{2}{3} \bar{V}_c \right) = RT_c$$

$$\frac{2}{3} P_c \bar{V}_c + 2 P_c \bar{V}_c = RT_c$$

$$\frac{2}{3} P_c \bar{V}_c + \frac{6}{3} P_c \bar{V}_c = RT_c$$

$$\frac{8}{3} P_c \bar{V}_c / T_c = R = \frac{8 \text{ atm L}}{3 \text{ mol K}}$$

Tarea Deducir a, b, R de la ecuación de Van der Waals
Independiente de \bar{V}_c .