

Ecuación de estado de van der Waals (Johannes van der Waals 1837-1923)

En 1873 propone ecuación que tiene en cuenta interacciones entre moléculas y el tamaño finito de las moléculas:

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

↑
término debido
a interacciones
moleculares

↑
volumen finito de las moléculas

σ , en función del volumen específico $\nu \equiv \frac{V}{n}$:

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

Las constantes "a" y "b" son constantes para un dado gas pero difieren de un gas a otro.

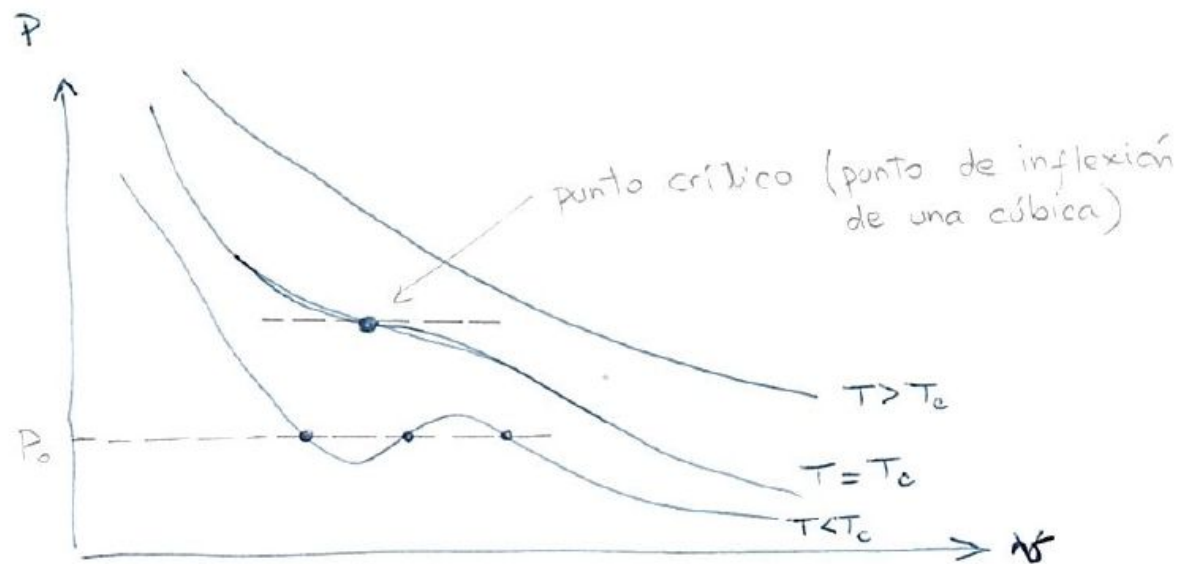
$$P\nu + \frac{a}{\nu} - Pb - \frac{ab}{\nu^2} = RT$$

$$P\nu^3 + a\nu - Pb\nu^2 - ab = RT\nu^2$$

$$P\nu^3 - (Pb + RT)\nu^2 + a\nu - ab = 0$$

cúbica en potencias de ν

Isotermas de van der Waals



Para $T > T_c$ la situación se parece a la del gas ideal.

Para $T < T_c$ hay tres volúmenes posibles para cada presión P_0 . Esta inconsistencia del modelo de van der Waals ~~indica~~ coincide con la región de la superficie PVT donde el gas coexiste con el líquido: transición de fase.

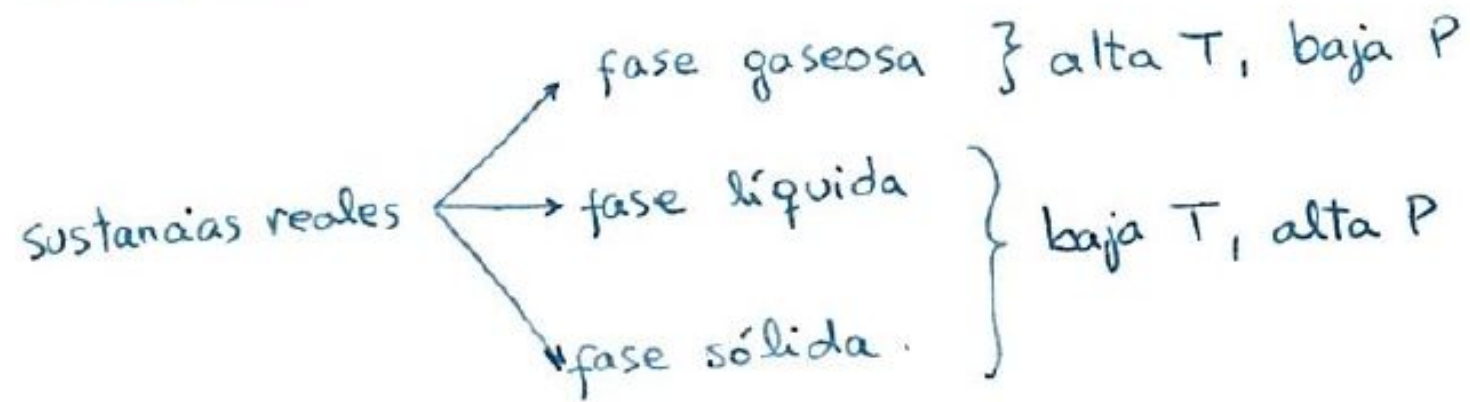
Expansión del virial

$$P + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b} \Rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow P v = \frac{RT v}{v-b} - \frac{a}{v}$$
$$= RT \underbrace{\frac{1}{\left(1 - \frac{b}{v}\right)}}_{\text{serie geométrica}} - \frac{a}{v}$$

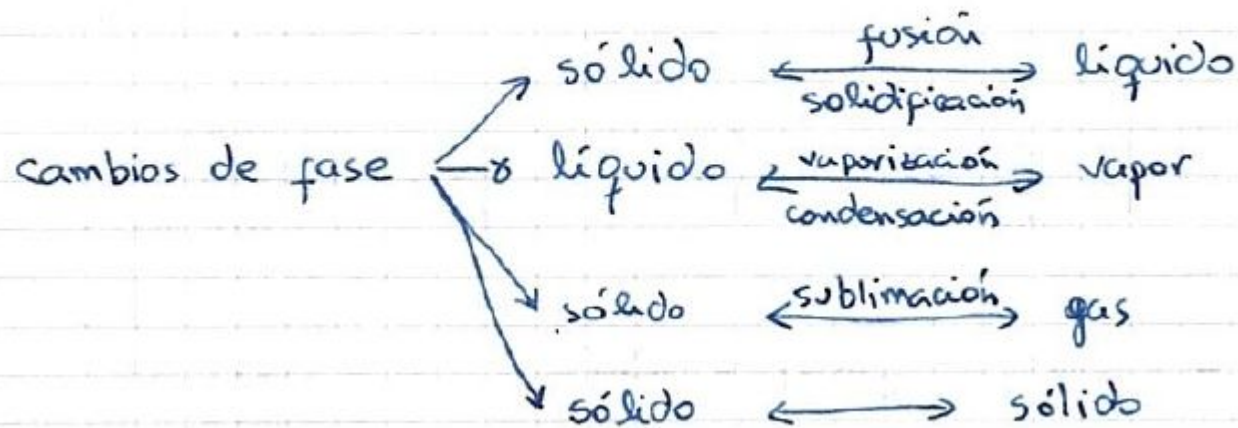
$$P v = RT \left[1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right] - \frac{a}{v}$$

$$P v = RT + \frac{RTb - a}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \dots \quad \text{expansion tipo virial}$$

Superficies PVT de las sustancias reales



Cambios de fase y calor latente



La T permanece constante, pero se requiere calor:

Calor latente de fusión: $Q_f = m L_f$

Calor latente de vaporización: $L_v \rightarrow Q_v = m L_v$

Agua: $L_f = 79 \text{ kcal/kg}$

$L_v = 540 \text{ kcal/kg}$

Consecuencias del primer principio

La ecuación de la energía (4-1)

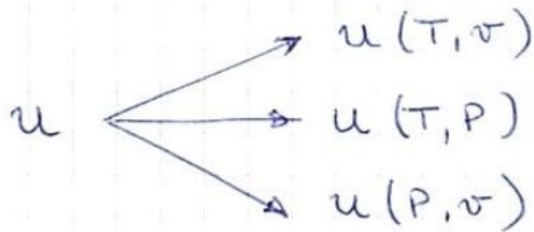
Sea sistema P-v-T.

La energía interna es función de estado y se podrá expresar:

$$u = u(P, v, T)$$

Ec. de la energía + Ec. de estado
determinan todas las prop. de una sustancia

Usando la ecuación de estado se podrá expresar:



T y v independientes: $u(T, v)$

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

Primer ppio.: $du = dq - dw$

Proceso reversible $dw = Pdv$

$$\left. \begin{array}{l} du = dq - dw \\ dw = Pdv \end{array} \right\} \Rightarrow du = dq - Pdv$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dq &= du + Pdv \\ &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv \end{aligned}$$

Proceso a $v = \text{cte} \Rightarrow dv = 0 \Rightarrow dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$

pero, por definición: $dq = c_v dT$

$\left. \begin{array}{l} dq = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \\ dq = c_v dT \end{array} \right\} \Rightarrow c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$

válido siempre

Entonces, para cualquier proceso reversible:

$$dq = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

Expansión adiabática de un gas ideal

Adiabático: $dQ = 0$

Primer ppio.: $du = \cancel{dQ} - P dv \Rightarrow du + P dv = 0$ } \Rightarrow

Por otro lado, para gas ideal: $du = c_v dT$

$$\Rightarrow C_v dT + P dv = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ P = \frac{RT}{v} \end{array} \right\} \Rightarrow C_v dT + \frac{RT}{v} dv = 0$$

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

Vimos que para gas ideal : $R = C_p - C_v = C_v \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) = C_v (\gamma - 1)$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dv}{v} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = 0$$

$$\ln T - \ln T_0 + (\gamma - 1) \ln v - (\gamma - 1) \ln v_0 = 0$$

$$\ln (T v^{\gamma-1}) = \ln (T_0 v_0^{\gamma-1}) = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \boxed{T v^{\gamma-1} = \text{cte}} \quad \text{Gas ideal, proceso adiabático.}$$

Experimentalmente:

Gases monoatómicos: $C_p \approx \frac{5}{2} R$ $C_v = \frac{3}{2} R$ $\Rightarrow \gamma = 1,67$

Gases diatómicos: $C_p \approx \frac{7}{2} R$ $C_v \approx \frac{5}{2} R$ $\Rightarrow \gamma = 1,4$