

GAS CLASICO NO IDEAL, Cap. 10 del Reif

-cálculo de la función de partición para bajas densidades

-ecuación de estado y coeficientes del virial

3. Ecuación de estado de van der Waals y la transición líquido-vapor

Al tomar en cuenta la interacción entre moléculas permite interpretar el fenómeno de transición L-V al nivel molecular. Se puede considerar el potencial de interacción entre dos moléculas como el de Lennard-Jones (el potencial es atractivo hasta una distancia r_1 y luego repulsivo, r_0 es el mínimo)

$$u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

O la aproximación de esferas duras (la curva repulsiva está representada por una vertical)

$$u = +\infty \quad \square \quad r < r_0$$
$$u = -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad \square \quad r > r_0$$

La función de partición de una molécula es:

$$z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V e^{-\frac{U}{k_B T}}$$

Donde U es el potencial total de las N-1 moléculas alrededor de la considerada.

el potencial de interacción se hace infinito cuando se aproximan las dos moléculas y la exponencial se anula. Entonces se puede pensar en un "volumen disponible", tal que la exponencial no se anule, y es igual al volumen V del sistema menos el volumen "prohibido" debido a la presencia de las otras moléculas (que es $4\pi r_0^3 / 3$ para c/u), y en total hay que multiplicar por (N-1)/2

Entonces

$$V_e = V - (N - 1) b \simeq V - Nb$$

$$b = \frac{2}{3} \pi r_0^3$$

El potencial total debido a la presencia de todas las moléculas es entonces:

$$U = \int_{r_0}^{\infty} u(r) dN(r)$$

dN es el número de moléculas comprendidas entre r y r+dr,

$$dN(r) = 4\pi r^2 dr \left(\frac{N}{V} \right)$$

Entonces,

$$U = - \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 dr \left(\frac{N}{V}\right) u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 = -\frac{2a}{V} N$$

$$a = \frac{2}{3} \pi u_0 r_0^3 = bu_0$$

Dado que la función de partición para las N moléculas es

$$Z = z^N / N!$$

Y teniendo en cuenta de no contar dos veces la interacción entre moléculas, se tiene

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} (V - Nb)^N \exp\left(\frac{aN^2}{Vk_B T}\right)$$

Y tendremos para la energía libre y la presión:

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

De donde obtenemos directamente la ecuación de estado:

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

Que es la ecuación de *van der Waals*, y en términos de volumen por molécula:

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

Si $a = b = 0$, se recupera la ecuación de gases ideales.

INTERPRETRACION DE LA TRANSICION L-V

Si desarrollamos la ecuación, nos damos cuenta de que es una ecuación de tercer grado:

$$v^3 - \left(b + \frac{k_B T}{P}\right) v^2 + \frac{a}{P} v - \frac{ab}{P} = 0$$

Que admite tres raíces para v con P y T ctes. A T alta solo hay una raíz real. El punto crítico se obtiene con:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \square \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

Y entonces,

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{u_0}{18\pi r_0^3}$$

$$v_c = 3b = 2\pi r_0^3$$

$$T_c = \frac{8a}{27bk_B} = \frac{8u_0}{27k_B}$$

Los valores de a y b dependen del fluido considerado. Se puede reescribir la ecuación de van der Waals de manera universal, por medio de las variables siguientes:

$$t = T/T_c, \quad p = P/P_c, \quad v = V/V_c$$

y la ecuación queda:

$$(p + 3/v^3)(3v - 1) = 8t$$

y es la misma para cualquier fluido a condición que obedezca la ecuación de van der Waals.

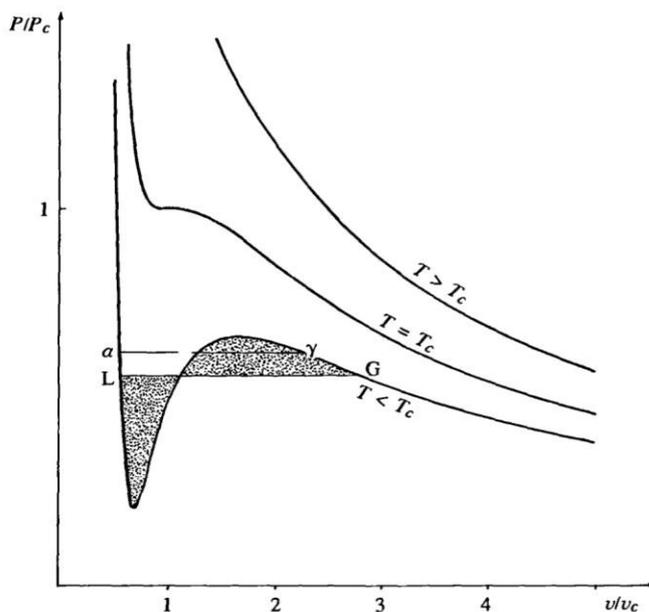
En la vecindad del punto crítico tenemos una ley de escalas que nos permite probar la validez de la ecuación de van der Waals

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{\left(\frac{a}{27b^2}\right)(3Nb)}{Nk\left(\frac{8a}{27bk}\right)} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Para el agua = 0.23, para ^4He = 0.30

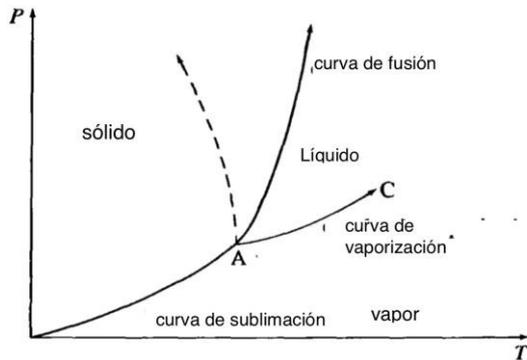
Entonces, cuando la temperatura del sistema es inferior a la crítica, una recta horizontal corta la curva en tres puntos α, β, γ

Que no corresponden necesariamente a estados de equilibrio del sistema (solo hay coexistencia de dos fases si los potenciales químicos son iguales), solo si la integral delimitada por la curva de van der Waals y la horizontal es cero. La figura siguiente ilustra esto:



Entonces:

- 1) si $T < T_c$ el sistema admite un estado de equilibrio (L) a presiones altas y un estado de equilibrio V a c presiones bajas, con posible coexistencia de fases para una P, si los potenciales químicos son iguales.
- 2) si $T \geq T_c$ el sistema tiene un solo estado de equilibrio sin importar la presión, parecido al L a presiones altas y al V a presiones bajas (se pasa de un estado a otro sin cambio de fase) El diagrama de fases en general es el siguiente:



Sobre ésta última figura:

Las tres curvas de coexistencia tienen un punto común, A, que se llama el punto triple y que corresponde al estado en el cual las tres fases (S,L,V) coexisten simultáneamente y se observa para una P y T características del sistema. Por ejemplo para el agua, el punto triple vale 273.16K.

La rama AC se termina en el punto C, llamado punto crítico. Más allá de este punto se puede pasar de manera continua del estado líquido a el estado gaseoso y viceversa. En todo punto de la rama AC la densidad del L y del V son diferentes, en el punto C son idénticos y no se puede distinguir entre los dos estados. En cambio la curva de coexistencia entre L y S (curva de fusión) no termina en un punto crítico.

Resumiendo (en cuanto a la transición L-V):

El comportamiento de las moléculas depende de la competencia entre energía cinética y potencial. A $T < T_c$ y presiones bajas las moléculas están alejadas y la atracción potencial es pequeña comparada con la energía cinética, y se comporta como un gas. A presión alta, la atracción potencial domina y el sistema se comporta como un líquido.

Y en este caso $k_B T < (8/27) u_0$

A temperaturas superiores a la crítica, las moléculas no están "atrapadas" en el potencial y no se tiene transición de fase.

Factor de compresión

El factor de compresión Z de un gas es el cociente de su volumen molar medido, $V_m = V/n$ al volumen molar de un gas ideal V_m^0 a la misma temperatura y presión.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^0} = \frac{RT}{p V_m^0}$$

Un desvío de $Z = 1$ es una medida de la desviación del comportamiento ideal.

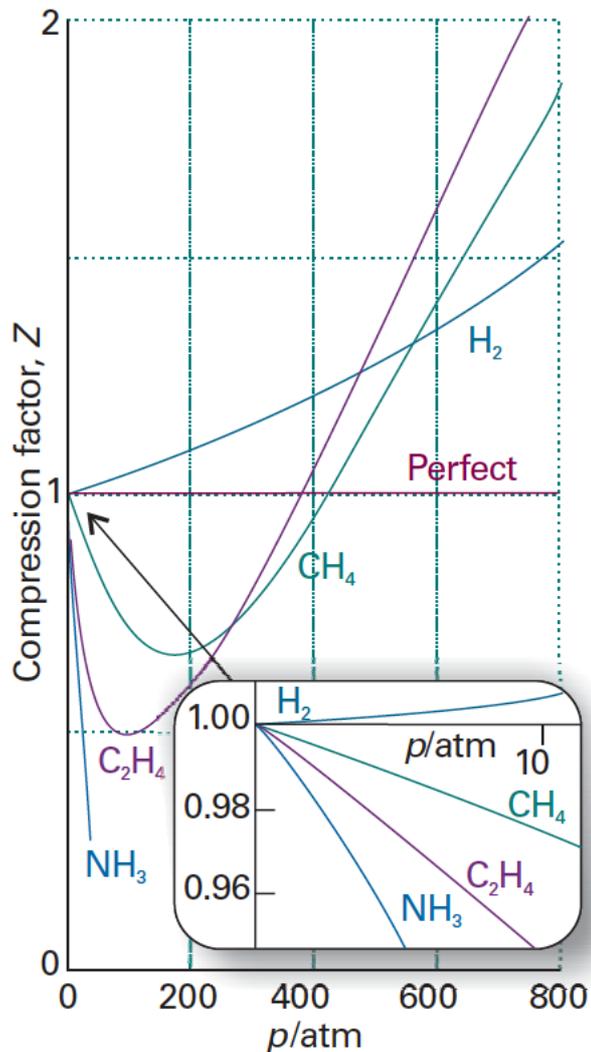


Fig. 1.14 The variation of the compression factor, Z , with pressure for several gases at 0°C . A perfect gas has $Z = 1$ at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as $p \rightarrow 0$, they do so with different slopes.

Coefficientes del virial:

Se puede desarrollar

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

Que se llama la ecuación de estado del virial.

Synoptic Table 1.4* Second virial coefficients, $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$

	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

* More values are given in the *Data section*.

Synoptic Table 1.6* van der Waals coefficients

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

* More values are given in the *Data section*.

Table 1.7 Selected equations of state

	Equation	Reduced form*	Critical constants		
			p_c	V_c	T_c
Perfect gas	$p = \frac{RT}{V_m}$				
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

* Reduced variables are defined in Section 1.5.

Principio de estados correspondientes

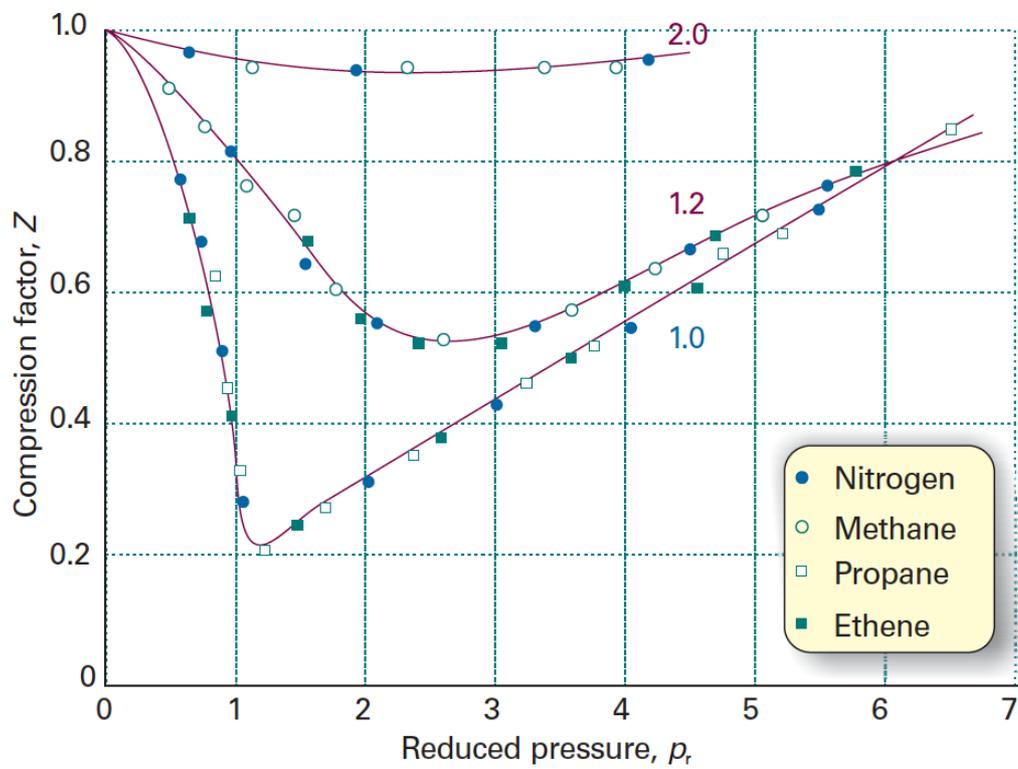


Fig. 1.19 The compression factors of four of the gases shown in Fig. 1.14 plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature $T_r = T/T_c$. The use of reduced variables organizes the data on to single curves.