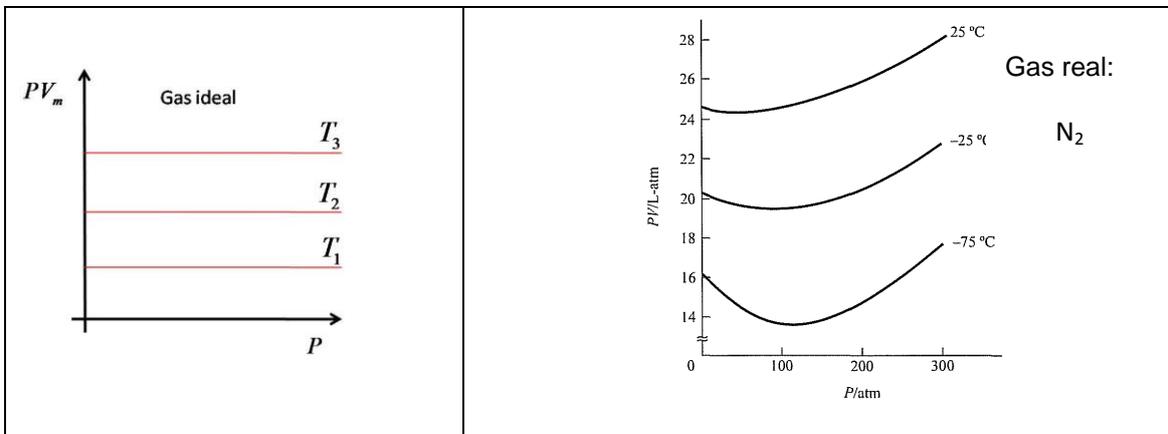
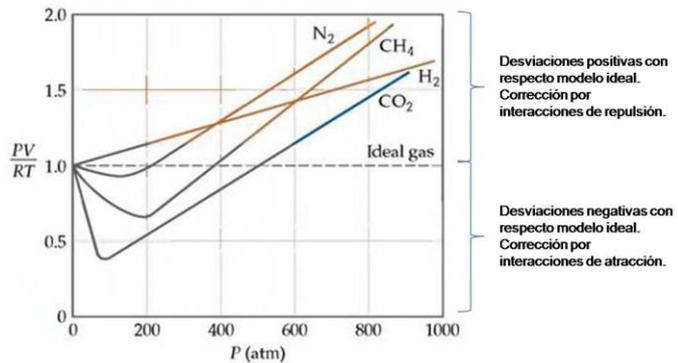


Desde el punto de vista macroscópico, el modelo ideal es aplicable a bajas presiones y altas temperatura.

**Desviaciones del comportamiento ideal de los gases reales**

De la ecuación  $PV = nRT$ ,  
 tenemos que  $P \frac{V}{n} = RT$ , así  
 que  $PV_m = RT$ , dividiendo  
 entre  $RT$ , obtenemos

$$\boxed{\frac{PV_m}{RT} = 1}$$



De la ecuación  $PV_m = RT$ , tenemos que  $V_m = \frac{RT}{P}$

$\lim_{P \rightarrow \infty} V_m = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} = RT \left[ \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{P} \right]$  Notar que si  $P \rightarrow \infty$  entonces  $V_m \rightarrow 0$ . Esto es una inconsistencia del modelo ideal, ya que las moléculas tienen su propio volumen.

Entonces se define al “covolumen”,  $b$ , que es el volumen propio de las moléculas.

**Corrección al volumen:**  $V_m = \frac{RT}{P} + b$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_m = \left[ \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} + b \right] = b$$

De la ecuación  $V_m = \frac{RT}{P} + b$ , podemos obtener  $V_m - b = \frac{RT}{P}$  para llegar a

$$\boxed{P(V_m - b) = RT}$$
 la **ecuación de estado del covolumen**.

La corrección al volumen a través de la constante  $b$  (covolumen) está relacionada con las fuerzas de repulsión entre las especies gaseosas.



Algunos arreglos posibles

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

$$P(V_m - b) = RT$$

$$P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$$

$$V_m = \frac{RT}{P} + b$$

Multiplicando por n

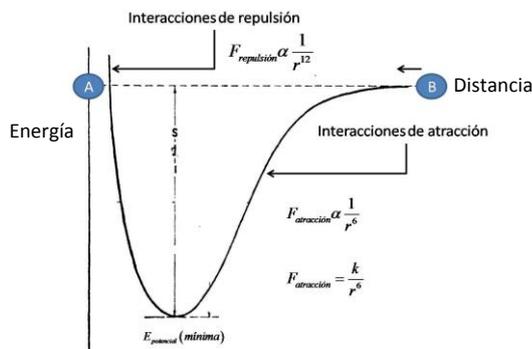
Multiplicando por  $\frac{P}{RT}$

$$Pn\left(\frac{V}{n} - b\right) = nRT$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT}$$

$$P(V - nb) = nRT$$

Corrección por las fuerzas de atracción



Asumiendo que las moléculas son esféricas, tenemos que

$$V_m = \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ elevando al cuadrado}$$

$$V_m^2 = \frac{16}{9} \pi^2 r^6 \text{ despejando } r^6$$

$$r^6 = \frac{9V_m^2}{16\pi^2} \text{ recordar que } F_{atracción} = k \frac{1}{r^6}$$

$$F_{atracción} = k \frac{1}{\left(\frac{9V_m^2}{16\pi^2}\right)} = k \frac{16\pi^2}{9V_m^2} \text{ dividiendo entre el área}$$

$$\frac{F_{atracción}}{A} = k \frac{16\pi^2}{9AV_m^2} \text{ y hacemos que } a = k \frac{16\pi^2}{9A} \text{ con lo cual obtenemos } P_{atracción} = \frac{a}{V_m^2}$$

Recordar que ya habíamos obtenido  $P(V_m - b) = RT$ , que también se puede expresar como

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} \text{ introduciendo } \frac{a}{V_m^2} \text{ obtenemos}$$

$$\boxed{P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}} \text{ Ecuación de estado de Van der Waals para gases reales.}$$

Las constantes a y b se llaman los coeficientes de Van der Waals y tienen valores característicos para cada gas.

**Bibliografía recomendada:** Atkins, P.W., *Fisicoquímica*, 3ª ed. U.S.A., Addison-Wesley Iberoamericana, 1991.

