

Los Efectos de los Potenciales Moleculares en la Ecuación de Estado de un Gas Real.

Mauricio García Castañeda
Departamento de Física
Universidad Nacional de Colombia.

RESUMEN

Luego de precisar el verdadero origen de la ecuación de Van der Waals así como el significado de sus coeficientes, se analiza por medio de un modelo sencillo, cómo varían los valores de las constantes de Van der Waals cuando se modifican los parámetros de los potenciales moleculares.

ABSTRACT

After a short discussion about the real origin of the Van der Waals equation as well the physical basis of its coefficients, using a simple model, we analyze the effects on the Van der Waals constants when the values of the molecular potential parameters are modified.

1. INTRODUCCION

El concepto de "gas ideal" es de indiscutible importancia cuando se trata de iniciar el estudio de un sistema físico compuesto por un gran número de partículas, bien sea desde la termodinámica clásica, o bien como una introducción a los métodos de la mecánica estadística.

En efecto, la sencilla relación $PV=NkT$ proporciona en general, una descripción aceptable de un sistema macroscópico gaseoso "suficientemente diluido". Además, la mencionada ecuación de estado logra relacionar las variables termodinámicas P , V , T (presión, volumen y temperatura) con el producto Nk , el número de partículas (del orden del número de Avogadro en sistemas macroscópicos) y la constante de Boltzmann.

Es conocido también, que el comportamiento de sistemas gaseosos reales se desvía de la situación ideal cuando las concentraciones no resultan ser lo "suficientemente pequeñas", o cuando están sometidos a condiciones cercanas a la licuefacción. En tales circunstancias, los diagramas P - V para procesos isotérmicos ya no son sencillas hipérbolas, sino que presentan puntos críticos, o

"plateaus" cuyas interpretaciones permiten un estudio termodinámico realista de tales sistemas.

Una de las ecuaciones de estado más conocida para tener en cuenta el comportamiento real de los sistemas gaseosos, es la denominada ecuación de Van der Waals ⁽¹⁾, la cual se escribe de la siguiente manera:

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a \right) \left(1 - \frac{N}{V} b \right) = \frac{NkT}{V} \quad (1)$$

donde a y b son los denominados coeficientes de Van der Waals; las demás variables poseen el significado anteriormente establecido.

No sobra reconocer que si los valores de a y b son muy pequeños, (1) se aproxima a la ecuación de estado de un gas ideal.

En general, cada sustancia poseerá sus propios coeficientes de Van der Waals y, en efecto, los valores para a y b se encuentran tabulados para una gran cantidad de sistemas gaseosos ⁽²⁾ donde puede constatare el amplio rango de valores reportados.

Con el ánimo de poner de manifiesto las diferencias entre el par de ecuaciones de estado que se han considerado hasta el momento, en las figuras 1a y 1b se presentan los diagramas P-V para las isotermas a 75, 80 y 90 ° K tanto para un gas ideal (1a) como para el Difenil-Metano (1b) cuyos coeficientes a y b según la referencia (2) posee los valores de 52.97 (lit² atm/mol²) y 0.248 (lit/mol) respectivamente. (Los cálculos se realizaron para un mol).

Resulta interesante ver no sólo cómo la forma de las curvas varía, sino también el cambio en los valores de la escala de la presión, y las extensiones de los "plateaus" cuando se examina la proximidad de un cambio de fase.

2. Una Aproximación al Comportamiento Real.

Un punto de vista sobre-simplificado permite definir a un gas ideal como un sistema termodinámico compuesto por partículas (esto es, corpúsculos sin estructura interna) cuya energía total resulta ser la suma de las energías cinéticas de cada uno de sus constituyentes.

Es de esperarse, entonces, que cuando se acepta una naturaleza molecular de la materia, las idealizaciones previamente mencionadas tienen que ser revaluadas.

En efecto, las moléculas (o átomos) que conforman un sistema gaseoso (aún los "bien diluidos"), están sujetas a intensas fuerzas repulsivas de corto alcance, y a interacciones atractivas de origen electrostático de rango infinito.

El origen de las poderosas repulsiones a cortas distancias descansa, en general, en el tamaño finito de los constituyentes del gas. Son resultado de las interacciones no atractivas de los electrones

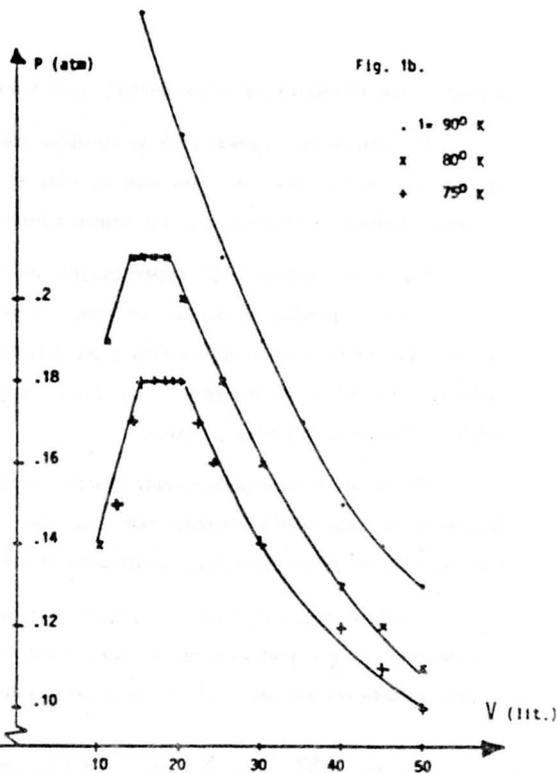
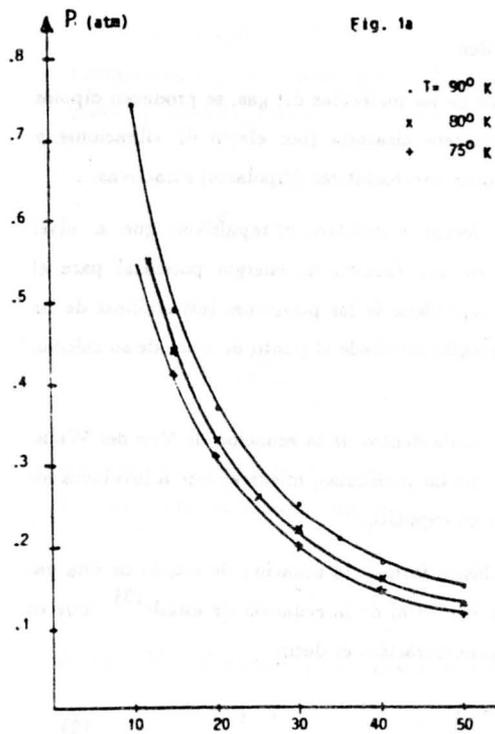


Fig. 1 a. Isothermas ecuación de estado ideal para diversas temperaturas.
 b. Isothermas ecuación de Van der Walls para el Difenil Metano.
 Mismas temperaturas.

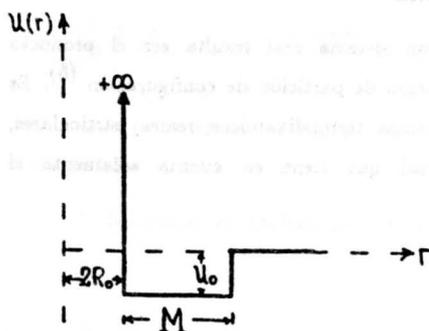


Fig. 2 Modelo de "esferas rígidas" para un potencial molecular. $2R_0$ diámetro molecular; U_0 profundidad del pozo; M alcance de la interacción

externos, más los efectos cuánticos del principio de exclusión.

Por otra parte, a pesar de la neutralidad eléctrica de las moléculas del gas, se producen dipolos eléctricos no permanentes en cada una de ellas y de manera aleatoria (por efecto de vibraciones y agitación térmica en general), que dan origen a interacciones electrostáticas (dipolares) atractivas.

Según lo anterior, la superposición de los efectos atractivos y repulsivos que a nivel microscópico se puedan presentar, se debe concretar en una función de energía potencial para el sistema, que en primera aproximación y formalmente, dependerá de las posiciones instantáneas de las moléculas constituyentes del gas, lo cual, sin embargo, resulta ser desde el punto de vista de su cálculo, una tarea formidable y poco práctica.

El par de hechos previamente descritos tienen cabida dentro de la ecuación de Van der Waals. En efecto, el coeficiente b responde por el tamaño finito de las moléculas, mientras que a involucra los efectos de un potencial molecular, aun cuando de manera no explícita.

Desde el punto de vista de la termodinámica clásica formal, la ecuación de estado de un gas está completamente contenida en la denominada expansión virial de la ecuación de estado⁽³⁾, que en últimas resulta ser una serie infinita de potencias de la concentración, es decir:

$$P = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{N}{V} B(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right\} \quad (2)$$

en donde $B(T)$ es llamado "segundo coeficiente virial", $c(T)$ tercer ... etc. Además y de acuerdo con la escritura de la ecuación (2), tales coeficientes son dependientes de la temperatura. Se aprecia también, que mientras más baja sea la concentración, los términos de potencias de orden mayor que uno contribuyen cada vez menos, y por consiguiente, el comportamiento del sistema gaseoso se aproxima más al ideal.

En este momento, la cuestión fundamental por aclarar es el origen físico de los coeficientes viriales.

Ateniéndonos a la Mecánica Estadística del Conjunto Canónico⁽⁴⁾, es la función de partición aquella que posee la totalidad de la información física de cualquier sistema termodinámico en contacto térmico y no reactivo que se mantenga a temperatura constante.

Por otra parte, esa función de partición para un sistema real resulta ser el producto multiplicativo de una función de partición ideal y una función de partición de configuración⁽⁵⁾. Es ésta última, la de configuración, la que tipifica los sistemas termodinámicos reales particulares, mientras que la ideal resulta ser una función universal que tiene en cuenta solamente el comportamiento cinético de N corpúsculos dentro del gas.

Aun cuando el cálculo de la función de partición de configuración puede llegar a ser muy complicado, algunas consideraciones teóricas permiten "reducirla" a la siguiente interesante expansión, conocida como expansión de agregados o "clusters" (5,6):

$$Q_N(T) = \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \left\{ 1 + \sum_{i>j} \left(e^{-\frac{U(r_{ij})}{kT}} - 1 \right) + \sum_{i>j;k>l} \left(e^{-\frac{U(r_{ij})}{kT}} - 1 \right) \left(e^{-\frac{U(r_{kl})}{kT}} - 1 \right) + \dots \right\} \quad (3)$$

Para el esclarecimiento de la anterior expresión, debe tenerse en cuenta que la energía potencial del sistema se ha considerado como una superposición de potenciales moleculares de la siguiente manera:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i>j} U(r_{ij}) \quad (4)$$

donde r_{ij} es la distancia entre cualquier par de moléculas del gas.

Por otra parte, si el sistema resulta ser "poco interactuante", lo cual significaría que los términos $\exp(-U/kT)$ son aproximadamente iguales a la unidad, cada uno de los factores que aparecen en (3) se anularían y tan sólo el término 1 sobreviviría haciendo que $Q_N(T)$ sería del orden de $V^N/V^N = 1$ y por tanto, la función de partición de configuración total sería la de un gas ideal.

Los siguientes términos de (3) contribuirán en la medida en que el sistema se encuentre "más condensado". En efecto, si el gas es tal que preponderantemente se encuentren PAREJAS de partículas interactuando permanentemente y lo suficientemente juntas en promedio y **no tres o más**, el factor correspondiente tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \sum_{i>j} \left(e^{-\frac{U(r_{ij})}{kT}} - 1 \right) &= \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left(e^{-\frac{U(r_{ij})}{kT}} - 1 \right) \\ &\simeq \frac{N^2}{2V^2} \int d^3r_1 d^3r_2 \left(e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) = \frac{N^2}{2V} \int d^3r \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) = \frac{N^2}{2V} I_2 \end{aligned} \quad (5)$$

en donde se ha tenido en cuenta que $N-1 \simeq N \simeq N_A$. I_2 se conoce como la integral cluster de dos partículas.

Siguiendo el análisis de (3), el tercer factor está representando el caso en que se tengan

agregados de tres o cuatro partículas interactuantes. En efecto, los índices i, j, k, l pueden tomarse $i > j, k > l$ con $i = k$ (tres partículas) o $i \neq k$ (4 partículas). En tales circunstancias, las contribuciones a la función de partición de configuración se circunscribirán a las integrales cluster de 3, 4 etc. partículas.

Al continuar con los métodos de la mecánica estadística, se logra concluir⁽⁵⁾ que el segundo coeficiente virial $B(T)$ se relaciona simplemente de la siguiente manera con la integral cluster de dos partículas:

$$B(T) = -\frac{1}{2} I_2 \quad (6)$$

y por extensión, las siguientes coeficientes viriales representarán los otros términos donde se involucran agregados de 3, 4 etc. partículas que contribuyen a la función de partición de configuración.

3. La Incidencia de los Potenciales Moleculares.

Escribiendo el segundo coeficiente virial de manera explícita, se tiene:

$$B(T) = -\frac{I_2}{2} = \frac{1}{2} \int d^3r \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) \quad (7)$$

Si la temperatura es lo suficientemente alta como para que $kT \gg U_0$ el fondo del pozo del potencial molecular, entonces la parte preponderante en la energía del sistema termodinámico resulta ser la cinética traslacional. En tal caso, la energía térmica (cinética) es mucho mayor que el término de cohesión que propugnaría por la condensación del gas. Según lo anterior, estamos interesados en condiciones físicas tales que no se puede dar una licuefacción del sistema.

Por otra parte, supondremos que las moléculas se comportan como ESFERAS RIGIDAS, lo que significa que el máximo acercamiento entre una pareja de ellas es de R_0 , es decir, un diámetro molecular.

Con las dos condiciones anteriores en mente, es posible construir un modelo de potencial molecular que represente las interacciones entre dos moléculas del gas. En efecto, a una distancia de un diámetro molecular se deberá encontrar una "pared de potencial de altura infinita", que tendrá en cuenta la impenetrabilidad mutua. La parte atractiva puede ser reemplazada por un pozo de potencial de "profundidad" U_0 y alcance M . Tal situación se refleja en la Figura 2.

Así las cosas, el integrando de la ecuación (7) se puede escribir como:

$$e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 = 1; 0 < r \leq 2R_0 \\ = \frac{U(r)}{kT}; r > 2R_0 \quad (8)$$

donde explícitamente se hizo uso de la expansión para la función exponencial y se retuvieron sólo dos términos debido al régimen de altas temperaturas.

Además, al suponer que los potenciales moleculares sean esféricamente simétricos, la contribución angular a la integral de la ecuación (7) es simplemente 4π , y dentro del modelo que se ha venido estableciendo, el segundo coeficiente virial se escribe como:

$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} r^2 \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) dr \approx 2\pi \left(\int_0^{2R_0} r^2 dr + \int_{2R_0}^{\frac{2R_0+M}{\frac{U_0}{kT}}} r^2 dr \right) \quad (9)$$

donde se ha hecho uso de (8), y se ha reemplazado $U(r)$ por el pozo de profundidad U_0 y alcance M , de acuerdo con la figura 2.

La integración de (9) es inmediata, y se obtiene por resultado:

$$B(T) = b + \frac{a}{kT} \quad (10)$$

con

$$b = 2\pi \int_0^{2R_0} r^2 dr = 4\left(\frac{4}{3}\pi R_0^3\right) = 4v_0 \quad (11)$$

simplemente cuatro veces el volúmen de una molécula, y

$$a = 2\pi \int_{2R_0}^{\frac{2R_0+M}{\frac{U_0}{kT}}} U_0 r^2 dr = \frac{2\pi U_0}{3} M (12R_0^2 + 6R_0M + M^2) \quad (12)$$

el término responsable de las interacciones atractivas moleculares.

Examinando las últimas tres ecuaciones, podemos hacer los siguientes comentarios:

a. Los coeficientes a y b que aparecen en $B(T)$ resultan ser las constantes de Van der Waals luego de un tratamiento aproximado de la expansión virial (llevada precisamente hasta el término $B(T)$), de la ecuación de estado.

b. Mientras que el coeficiente b depende únicamente del tamaño de la molécula del gas, no sucede así con a . En efecto, a tiene a su haber un mayor ingrediente de hechos físicos, y con base en el modelo adoptado para el potencial molecular, (12) involucra no sólo el tamaño de las moléculas, sino también el "poder" representado en U_0 y el "alcance" dado por M .

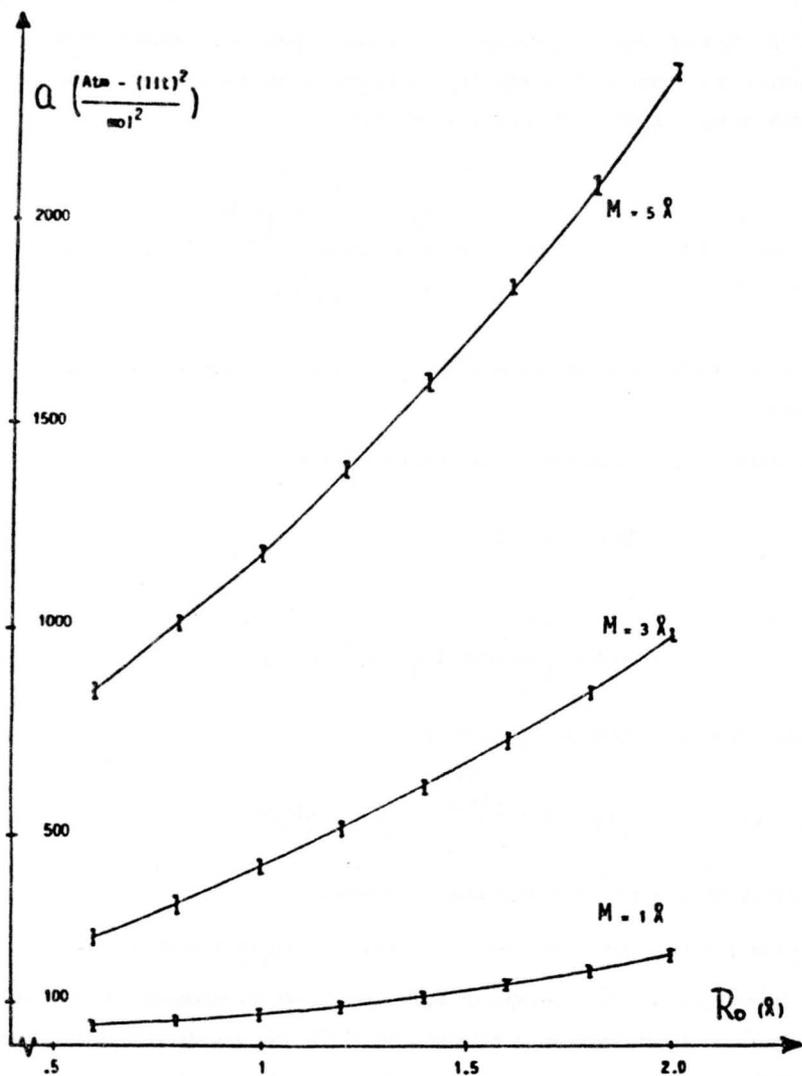


Fig. 3 Variación del parámetro a de la Ecuación de Van der Waals en función de R_0 . El parámetro es el alcance de la interacción.

c. En cuanto a las unidades, b es un volumen pero se normaliza a litros por mol. Por otra parte, mientras que a resulta ser [energía-volumen], se convierte primero en [presión-vol²] y luego se

normaliza por mol⁻² para que $[P + (\frac{N^2}{V^2})a]$ tenga unidades de presión. En tal sentido,
 $1 \text{ eV A}^3 \simeq 0.5724 \text{ At} \cdot (\text{lit})^2 / \text{mol}^2$.

Con el ánimo de analizar los efectos sobre a de los diversos parámetros que tipifican el potencial molecular, en la figura 3 se presentan los cálculos realizados para $a(R_0)$ manteniendo el alcance M como parámetro. Para U_0 se tomó un valor de 3 eV.

Como se aprecia de la figura mencionada, los valores de a se incrementan con el valor de los diámetros moleculares, pero la mayor incidencia está en el "alcance" del potencial molecular. En efecto, cuando éste pasa de 1 a 5 Å el valor de a resulta más de 10 veces mayor.

Por consiguiente es posible reconocer con este simple modelo, el amplio rango de valores numéricos de las constantes de Van der Waals, y darles una interpretación con bases físicas, en lugar del "mero" ajuste de las curvas experimentales.

4. Referencias.

1. R. Alberty, F. Daniels, "Physical Chemistry", Wiley, 5^o Ed., 1979.
2. C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics, D-166, 62^o Ed., 1981-2.
3. Kikoin, Kikoin, Física Molecular, MIR, 1971.
4. F. Mandl, Statistical Physics, Wiley, 1971.
5. A.N. Matveev, Física Molecular, Mir, 1987.
6. R. Pathria, Statistical Mechanics, Pergamon Press, 1972.