

por lo tanto la disminución en la energía cinética por unidad de tiempo es

$$puA = Fu$$

y Fu es la potencia desarrollada por el gas en expansión. Como el sistema está aislado, el gas no recibe energía del exterior, luego su energía cinética y su temperatura disminuyen. Si u es del orden de v o mayor, no hay choques moleculares contra el pistón y T permanece constante.

Ecuación de estado de Clausius

Clausius afirmó como ya vimos, que en todas las deducciones anteriores, V debería sustituirse por el volumen disponible a las moléculas, o sea, V menos el volumen total ocupado por las moléculas. Para ello supongamos a todas las moléculas fijas menos una, y supongamos que son esferas rígidas de radio ρ . Si la esfera movable está representada por un punto, cada esfera rígida fija representa una esfera de exclusión de radio 2ρ dentro de la cual el punto no puede entrar. Pero en una colisión solo la mitad de esta esfera es efectiva, luego el volumen de exclusión de las moléculas es, como ya vimos,

$$b' = \frac{1}{2} N \frac{4}{3} \pi (2\rho)^3 = N \frac{16}{3} \pi \rho^3 = 4N \quad (\text{volumen de una molécula})$$

de acuerdo con esto, deberíamos de tener

$$p(V - b') = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2 = NkT$$

$$\therefore p(V - b') = NkT \quad (17)$$

repetimos, la ecuación de Clausius.

Van der Waals en 1873, introdujo una segunda corrección debida a las fuerzas intermoleculares.

Si las moléculas se atraen con fuerzas $\sim \left(\frac{1}{r^6}\right)$ éstas son apreciables entre una molécula y sus vecinas más cercanas. Esto tiene como consecuencia que las moléculas formando las capas

exteriores del gas, estén sujetas a una atracción neta hacia adentro y esta fuerza hace que las fuerzas que las paredes deben ejercer para invertir una colisión sea menor que la calculada anteriormente, por lo tanto p es menor.

Si p' es la presión calculada por impactos moleculares, la reducción en p' es $\sim \left(\frac{N}{V}\right)^2$

$$\therefore p = p' - a' \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

a' es un factor que depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares

$$\therefore p' = p + a' \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

luego, combinando con (17) tenemos que:

$$\left[p + a' \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] [V - b'] = NkT \quad (18)$$

llamando $a = a' N_0^2$, $b = b' \frac{N_0}{N}$

$$\left[p + a \left(\frac{N}{N_0}\right)^2 \frac{1}{V^2} \right] \left[V - \frac{Nb}{N_0} \right] = n_0 RT$$

$$\left[p + a \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 \right] [V - n_0 b] = n_0 RT$$

$$\left[p + \frac{a}{v^{*2}} \right] [v^* - b] = RT \quad (19)$$

donde $v^* = \frac{V}{n_0}$ es el volumen molar.

Esta es la ecuación de Van der Waals en su forma más conocida.