



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Ecuaciones cúbicas de estado

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Ricardo Antonio Méndez Álvarez

asesorado por

Dr. José Noé F. Herrera Pacheco

Dr. Eduardo González Jiménez

Puebla Pue.
Enero 2015



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Ecuaciones cúbicas de estado

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Ricardo Antonio Méndez Álvarez

asesorado por

Dr. José Noé F. Herrera Pacheco

Dr. Eduardo González Jiménez

Puebla Pue.
Enero 2015

Título: Ecuaciones cúbicas de estado

Estudiante: RICARDO ANTONIO MÉNDEZ ÁLVAREZ

COMITÉ

Dr. Gerardo Francisco Torres del Castillo
Presidente

Dra. Alexandra Deriabina
Secretario

M. en C. Pedro Tolentino Eslava
Vocal

Dr. Roberto Ramírez Sánchez
Suplente

Dr. José Noé F. Herrera Pacheco
Dr. Eduardo González Jiménez
Asesores

Agradecimientos

*A mi familia, Guadalupe, Alma y Maclovia que día a día me han apoyado, me soportan y me alientan con ese cariño único que solo tienen ellas. A ti papá, que también me apoyas aunque no estes siempre presente. A mis amigos de distintos lugares que siempre se preocupan por mi y me alientan a seguir más y más adelante. A mi compañera, Isabel, que me recuerda quien soy y de lo que soy capaz. A mis profesores de la universidad, que gracias a su amor por la ciencia y su calidad como personas me motivaron a seguir estudiando esta bella forma de describir el mundo que es la física. Al profesor Noé por su gran apoyo, motivación, entusiasmo y paciencia a lo largo de este proyecto, con quien aprendí una gran cantidad de cosas y sin duda lo seguiré haciendo. A los miembros del jurado que se tomaron un tiempo para revisar este trabajo con ayuda de los que, sin duda, éste pudo mejorar. A todos los que estan leyendo esto, porque si lo estan haciendo de alguna forma significa que forman parte de mi día a día. A VIEP por el apoyo otorgado mediante una Beca Tesis.
A Dios Elohim por esto y todo lo demás.
Gracias*

Índice general

Introducción	XI
1. Repaso de elementos básicos	1
1.1. Termodinámica	1
1.1.1. Regla de fases de Gibbs	2
1.2. Exponentes críticos	3
1.2.1. Factor de Compresibilidad Z	4
1.3. Mecánica estadística	5
1.3.1. Función de partición canónica	5
1.3.2. Integrales de configuración	6
2. Ecuaciones de estado	9
2.1. Gas ideal	9
2.2. Ecuación de van der Waals	10
3. Análisis de la ecuación de van der Waals	13
3.1. Comprobación	13
3.1.1. Experimento	13
3.1.2. Ecuación del virial	13
3.1.3. Función de partición del ensamble canónico	16
3.2. Cálculo de variables termodinámicas	19
3.2.1. Aproximación termodinámica	19
3.2.2. Aproximación Mecánica estadística	21
3.3. Transición de fase	23
3.3.1. Ecuación de estados correspondientes	24
3.3.2. Curva espinodal	25
3.3.3. Construcción de Maxwell	26
3.3.4. Exponentes críticos para la ecuación de vdW	28
4. Diagrama de fases	33
5. Ecuaciones cúbicas	37
5.1. Parámetros b, c, d	38
5.2. Parámetro $a(T)$	40
5.3. Curva de coexistencia	41
Conclusiones	45
A. Ecuación del virial a partir de la gran función de partición	47
B. Aproximantes de Padé	51

Índice de figuras

2.1. Interacción entre moléculas	10
3.1. Predicciones de la ecuación de vdW	14
3.2. Potenciales de interacción molecular	16
3.3. Isotermas de vdW	23
3.4. Regiones para la isoterma a la temperatura reducida $\bar{T} = 0.9$	25
3.5. Curva espinodal para la ecuación de vdW	27
3.6. Regla de áreas iguales de Maxwell	28
4.1. Primera aproximación del valor de la presión reducida p_t , a la cual ocurre la transición de fase, para la temperatura reducida $\bar{T} = 0.9$	33
4.2. Corrimiento de la recta constante $\bar{p} = p_t$ para la temperatura reducida $\bar{T} = 0.9$	34
4.3. Curva de coexistencia para la ecuación reducida de vdW mediante el método numérico	35
4.4. Comparación entre el Padé obtenido en esta tesis (línea sólida) y el Padé reportado por Blum (línea punteada)	36
5.1. Isotermas predichas por la ecuación reducida de vdW y la ecuación reducida de Guevara para diferentes sistemas. Ambas a la misma temperatura reducida $\bar{T} = 0.95$	42
5.2. Curva de coexistencia para la ecuación de vdW, Guevara y datos experimentales reportados por Gilgen para el argón [22]	43
5.3. Curva de coexistencia para la ecuación de vdW, Guevara y datos experimentales reportados por Nowak para el nitrógeno [23]	44
5.4. Curva de coexistencia para la ecuación de vdW, Guevara y datos experimentales reportados por Funke para el etano [24]	44

Índice de tablas

1.1. Valores experimentales de los exponentes críticos para algunos sistemas hidrostáticos	4
1.2. Valores experimentales del coeficiente de compresibilidad crítica	5
2.1. Parámetros a y b de la ecuación de vdW	11
3.1. Valores experimentales de los parámetros críticos para algunos fluidos	24
3.2. Exponentes críticos de la ecuación de vdW	31

Introducción

Las transiciones de fase entre los estados de la materia han sido un tema de gran interés debido a que, en la mayoría de los casos, las propiedades del sistema termodinámico de estudio (como conducción, magnetización, absorción,...) cambian drásticamente durante y después de la transición de fase. Para el estudio formal de este fenómeno se han introducido las ecuaciones de estado, y entre ellas, la más sobresaliente ha sido la ecuación de van der Waals (1873). Ésta es una de las primeras ecuaciones de estado que introduce una corrección a la ecuación de gas ideal, tanto para el volumen como para la presión, de forma que ésta se convierte en una de las primeras ecuaciones cúbicas de estado, describiendo además una transición de fase entre los estados líquido-gas, tal como el experimento lo sugería lo que la llevó a ser ampliamente aceptada. Sin embargo, conforme se profundizó en el estudio de esta ecuación, se observó que su predicción no concordaba completamente con lo obtenido experimentalmente y con el desarrollo de la teoría de exponentes críticos se logró mostrar de manera más contundente que la ecuación de van der Waals (vdW) no predice correctamente el comportamiento del sistema cerca de la transición de fase y del punto crítico; con ello nacen las ecuaciones cúbicas de estado, las cuales están basadas en la ecuación de vdW, y tienen como objetivo describir de manera más precisa el comportamiento de los sistemas termodinámicos reales tanto fuera como cerca de la región de transición de fase y del punto crítico.

Una de las predicciones más importantes de una ecuación de estado es la curva de coexistencia ya que, además de los exponentes críticos, ésta nos da información de cómo se comporta el sistema alrededor de la transición de fase. En la literatura no he logrado hallar un diagrama donde se mostrara la curva de coexistencia predicha por la ecuación de vdW en comparación con la reportada para los datos experimentales, por ésta razón en este trabajo se decidió buscar una forma de construir la curva de coexistencia para dicha ecuación, con el fin de tener una comparación más tangible entre los resultados experimentales y las predicciones de la ecuación de vdW.

Para ello, en esta tesis se realiza un estudio general de la ecuación de vdW con el fin de tener la mayor cantidad de información sobre dicha ecuación reunida en un solo lugar; se abordan los argumentos termodinámicos que dan un soporte fenomenológico a dicha ecuación, así como su justificación en términos del tratamiento estadístico de los sistemas, con lo anterior podemos observar la correspondencia entre ambas teorías microscópica y macroscópica para una misma ecuación de estado; se propondrá un programa computacional para calcular la curva de coexistencia, el cual se propone que esté basado en el criterio de áreas iguales de Maxwell. Las herramientas usadas con la ecuación de vdW nos permiten estudiar una ecuación cúbica de estado general reciente y ver que es posible obtener una mejor predicción con esta última ecuación respecto a los valores experimentales.

Capítulo 1

Repaso de elementos básicos

1.1. Termodinámica

La termodinámica es el estudio macroscópico de los sistemas en el que se busca caracterizar al sistema con el mínimo de variables macroscópicas, las cuales son propiedades de cada sistema. Estas variables son llamadas variables termodinámicas y como ejemplo, para el sistema hidrostático simple, son el volumen (V), la temperatura (T) y la presión (p). El estudio formal de la termodinámica se va consolidando conforme se proponen las cuatro leyes de la termodinámica [1, 2].

Como consecuencia directa de la ley cero de la termodinámica tenemos la existencia de la ecuación de estado, la cual podemos expresar de forma genérica como una relación entre la temperatura y las otras variables termodinámicas mediante una función f , la cual se puede escribir como:

$$f(p, V, T) = 0, \quad (1.1)$$

esto a su vez, matemáticamente, quiere decir que cualesquiera dos variables se pueden escribir en términos de la variable restante:

$$p = f_1(V, T) \quad (1.2)$$

$$V = f_2(p, T) \quad (1.3)$$

$$T = f_3(p, V) \quad (1.4)$$

lo cual nos permite introducir los coeficientes fenomenológicos: el coeficiente de expansión volumétrica (β) y el coeficiente de compresibilidad isotérmica (κ), donde:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.5)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.6)$$

La primera ley de la termodinámica (ley de la conservación de la energía) nos dice que existe un método de transferencia de energía por medios no mecánicos, el cual se denomina calor y se denota por la letra Q :

$$dU = dQ - pdV. \quad (1.7)$$

Esta ley nos permite introducir los conceptos de capacidades caloríficas

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.8)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.9)$$

que son la cantidad necesaria de calor que necesita un cuerpo para variar su temperatura, ya sea a volumen o a presión constante.

La segunda ley de la termodinámica introduce una nueva variable de estado llamada entropía, $dS \equiv dQ_{rev}/T$, la cual es una diferencial exacta, y se cumple que todo sistema cerrado tiende a aumentar su entropía:

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.10)$$

Con esta nueva variable de estado tenemos como consecuencia directa de la primera ley de la termodinámica, que para sistemas que sufren procesos reversibles se cumple:

$$TdS = dU + pdV, \quad (1.11)$$

esta expresión se denomina la *ecuación fundamental de la termodinámica* ya que a partir de ella se pueden obtener otras expresiones, mediante las transformadas de Legendre, que relacionan las variables del sistema con los potenciales termodinámicos, como es el caso de la energía libre de Gibbs [1]. Despejando dU de la ecuación (1.11) y sumando $d(pV - TS)$ a ambos lados de la igualdad obtenemos:

$$d(U + pV - TS) \equiv dG = -SdT + Vdp, \quad (1.12)$$

siendo G la energía libre de Gibbs. Además, ésta se relaciona con el potencial químico de la siguiente forma: $\mu = G/n$, siendo n el número de moles. Dividiendo la ecuación anterior por n y sustituyendo la relación entre el potencial químico y la energía libre de Gibbs se obtiene que:

$$dg \equiv d\mu = -sdT + vdp, \quad (1.13)$$

siendo g la energía libre de Gibbs por mol, s la entropía por mol y v el volumen por mol. Ésta es la relación de *Gibbs - Duhem*.

1.1.1. Regla de fases de Gibbs

¿Cuántas fases pueden coexistir en equilibrio termodinámico? Durante una transición de fase debe haber equilibrio térmico, ésto es, deben estar en equilibrio tanto la temperatura como el potencial químico [3]. Supongamos que tenemos un sistema hidrostático, cuya ecuación de estado se puede expresar de forma general como: $f(p, V, T) = 0$, en el que están presente dos fases distintas, el potencial químico debe ser el mismo en cada fase:

$$\mu^I(p, T) = \mu^{II}(p, T), \quad (1.14)$$

lo cual nos da una ecuación con dos incógnitas p, T (note que el potencial químico solo depende de las variables intensivas). Podemos despejar alguna variable en términos de la otra, ésto es, obtener una curva que relaciona una variable con la otra, por ejemplo, $p = p(T)$, que es una curva de coexistencia para este sistema en el plano $p - T$.

Por otro lado, si este sistema presenta tres fases diferentes, la condición de equilibrio en el potencial químico nos dice que:

$$\mu^I(p, T) = \mu^{II}(p, T) = \mu^{III}(p, T), \quad (1.15)$$

este sistema de ecuaciones define un único punto (p_t, T_t) en el plano $p - T$, el cual es conocido como el punto triple del sistema, pues las tres fases pueden coexistir simultáneamente.

1.2. Exponentes críticos

Es de gran interés en las transiciones de fase el estudio del comportamiento de las cantidades termodinámicas que lo caracterizan cuando dicho sistema se acerca a su punto crítico, ya que conforme uno se acerca a este punto varias cantidades termodinámicas pueden presentar diversos comportamientos: divergir, aproximarse a cero o permanecer finitas [3]. La teoría de exponentes críticos surge con el objetivo de predecir cómo cambian las variables termodinámicas cerca de la transición de fase, por ejemplo, de la ecuación (1.6) podemos observar que la compresibilidad isotérmica depende del inverso del cambio de la presión, nosotros sabemos que la transición de fase líquido-gas es un proceso isobárico, es decir $\Delta p = 0$, por lo que, regresando nuevamente a la ecuación (1.6), se observa que la compresibilidad isotérmica debe tender a infinito durante este proceso. Sin embargo, existen diversas formas de diverger a infinito, por ejemplo r^{-n} , siendo n una cantidad positiva y $r \rightarrow 0^+$, conforme n crece, cada expresión diverge más rápido que la anterior, lo cual da un resultado diferente.

Para analizar el comportamiento de las variables termodinámicas cerca del punto crítico se definen tres parámetros:

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c} = \bar{T} - 1, \quad \omega \equiv \frac{v - v_c}{v_c} = \bar{v} - 1, \quad \pi \equiv \frac{p - p_c}{p_c} = \bar{p} - 1, \quad (1.16)$$

donde p_c, v_c, T_c y $\bar{p}, \bar{v}, \bar{T}$ son los valores de la presión, el volumen y la temperatura en el punto crítico y como variables reducidas, respectivamente. Éstos sirven como parámetros de expansión que nos permiten un mejor análisis conforme nos acercamos al valor crítico. Naturalmente, el punto de partida del comportamiento de las variables termodinámicas es lo que se observa experimentalmente, y matemáticamente, para los sistemas PVT , se proponen cuatro exponentes críticos para estudiar las variables termodinámicas [3].

Experimentalmente [19, 20], se ha observado que la capacidad calorífica a volumen constante diverge mientras $T \rightarrow T_c$, lo que nos lleva al **exponente de la capacidad calorífica** α :

$$C_v = \begin{cases} A'_\alpha (-\varepsilon)^{-\alpha'} & T < T_c \\ A_\alpha (+\varepsilon)^{-\alpha} & T > T_c \end{cases}, \quad \rho = \rho_c \quad (1.17)$$

Guggenheim [18] notó que la desviación de la temperatura de su valor crítico varía con la tercera potencia respecto a la desviación del volumen de su valor crítico, es decir: $(T - T_c) \sim (V - V_c)^3$ cuando $T \rightarrow T_c$. A partir de esto, se introduce el **grado de la curva de coexistencia** β :

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_c} = A_\beta (-\varepsilon)^\beta, \quad T \rightarrow T_c \quad (1.18)$$

donde ρ_l es la densidad del sistema en estado líquido ($T < T_c$) y ρ_g es la densidad del sistema en estado gaseoso ($T > T_c$).

Como se ha comentado anteriormente, la capacidad calorífica diverge en el punto crítico, con lo que se define el **exponente de la compresibilidad isotérmica** γ

$$\frac{\kappa}{\kappa^0} = \begin{cases} A'_\gamma (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ A_\gamma (+\varepsilon)^{-\gamma} & T > T_c \end{cases}, \quad \rho = \rho_c. \quad (1.19)$$

Finalmente, se halla que la desviación en la presión de su valor crítico varía con la cuarta potencia respecto a la desviación del volumen de su valor crítico, es decir: $(p - p_c) \sim (V - V_c)^4$, con esta idea se define el **grado de la isotérma crítica** δ :

CAPÍTULO 1. REPASO DE ELEMENTOS BÁSICOS
1.2. EXPONENTES CRÍTICOS

$$\frac{p - p_c}{p_c^0} = A_\delta \left| \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right|^\delta \text{sign}(\rho - \rho_c), \quad T = T_c \quad (1.20)$$

donde p_c^0 es la presión de un gas ideal a ρ_c y T_c .

En la tabla (1.1) se muestran los valores experimentales de los exponentes críticos para algunos sistemas [2]:

Exponente	<i>Ar</i>	<i>Xe</i>	<i>CO</i> ₂	³ <i>He</i>	⁴ <i>He</i>
α'	< 0.25	< 0.2	0.124	0.105	0.017
α	< 0.4	–	0.124	0.105	0.017
β	0.362	0.35	0.34	0.361	0.354
γ'	1.20	–	1.1	1.17	1.24
γ	1.20	1.3	1.35	1.17	1.24
δ	–	4.4	5.0	4.21	4.0

Tabla 1.1: Valores experimentales de los exponentes críticos para algunos sistemas hidrostáticos

También se ha encontrado que los exponentes críticos satisfacen un conjunto de desigualdades, de forma que estos exponentes no son totalmente independientes. Ellos deben satisfacer, por ejemplo, la desigualdad de Rushbrook que relaciona los exponentes α, β y γ [3, 1]:

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad T < T_c, \quad (1.21)$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad T > T_c. \quad (1.22)$$

La desigualdad de Griffiths que relaciona los exponentes α', β y δ :

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2. \quad (1.23)$$

Y la desigualdad de Widom que resulta de combinar las dos desigualdades anteriores:

$$\beta(\delta - 1) \geq \gamma' \quad (1.24)$$

Esto muestra que sólo dos de los cuatro exponentes críticos son independientes [1].

1.2.1. Factor de Compresibilidad Z

Otra herramienta que se utiliza para conocer la desviación del comportamiento de los sistemas respecto al sistema de gas ideal es el factor de compresibilidad, éste se define como el cociente entre el volumen molar del sistema real y el volumen molar del sistema ideal [17]:

$$Z = \frac{v_{real}}{v_{ideal}} \quad (1.25)$$

que también puede expresarse como:

$$Z = \frac{pv_{real}}{RT}. \quad (1.26)$$

Si el valor de Z corresponde a uno, significa que el sistema se comporta como ideal, mientras que si el valor de Z es diferente de uno, se trata de un sistema no ideal. Entre más grande sea la desviación del valor de Z con respecto a uno, mayor es la desviación del comportamiento del sistema respecto al del gas ideal.

El factor de compresibilidad también puede ser expresado en término de los parámetros críticos T_c, p_c, v_c , lo que nos lleva al factor de compresibilidad crítico, el cual en un principio, es una constante para cada sistema [16].

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{RT_c}. \quad (1.27)$$

La tabla (1.2) muestra algunos valores experimentales reportados para el parámetro Z_c [1].

Fluido	Z_c
H_2O (Vapor)	0.230
SO_2	0.269
CO_2	0.275
C_2H_6	0.286
Xe	0.288
CH_4	0.290
Ar	0.291
O_2	0.292
CO	0.294
H_2	0.304
He^4	0.308

Tabla 1.2: Valores experimentales del coeficiente de compresibilidad crítica

1.3. Mecánica estadística

La mecánica estadística se enfoca en el estudio de sistemas formados por una gran cantidad de partículas, por ejemplo gases, líquidos y sólidos. Debido a la imposibilidad de resolver un sistema del orden de 10^{23} ecuaciones diferenciales, resultado de la mecánica clásica, se propone un estudio en el cual las propiedades individuales de las partículas no son relevantes, sino su comportamiento en conjunto, de forma que el comportamiento colectivo del sistema de partículas reproduce lo que se observa macroscópicamente [9].

Para el estudio estadístico se parte del principio fundamental de probabilidades iguales a priori, dicho principio dice: *todos los estados permitidos del sistema son igualmente probables de ocurrir a priori*, es decir, el sistema no tiene ningún estado preferente. Con ayuda de ésto, se construye un concepto muy poderoso que es el de *ensamble (ensemble)*. Un ensamble es un conjunto de réplicas del mismo sistema donde cada réplica se encuentra en uno de los estados permitidos, de esta forma podemos tener una sola colección de sistemas con todas las posibles configuraciones para su análisis. Además se utiliza el postulado de Gibbs, el cual dice que el promedio en los ensambles de las variables que lo caracterizan corresponde con las variables mecánicas macroscópicas, por ejemplo, la energía y la presión:

$$E \longleftrightarrow \bar{E}, \quad p \longleftrightarrow \bar{p}. \quad (1.28)$$

Es decir, se obtienen las propiedades termodinámicas como el valor esperado de dichas cantidades, los cuales se calculan usando las distribuciones de probabilidad que nos dan los ensambles correspondientes. Es muy importante mencionar que los ensambles son solo una representación mental y el sistema físico no depende de esa representación, debido a ésto, cualquier ensamble que nosotros construyamos será totalmente equivalente a otros, si trabajamos bajo las mismas condiciones.

1.3.1. Función de partición canónica

Sabemos que, para un sistema cuántico, la función de partición del ensamble canónico está dada por:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j}, \quad (1.29)$$

donde $\beta = 1/kT$, k es la constante de Boltzmann y E_j es el eigen-valor de la energía correspondiente al j -ésimo estado del sistema y en general, dicho eigen-valor es degenerado. Recordemos que cada réplica puede estar en uno de los posibles estados accesibles del sistema, por lo que la probabilidad de aparecer de algún estado j -ésimo con energía E_j está dada por [4]:

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}. \quad (1.30)$$

A partir de esta ecuación, se definen los promedios en el ensamble de cualquier propiedad mecánica \bar{M} como:

$$\bar{M} = \sum_j M_j P_j. \quad (1.31)$$

De acuerdo a los postulados de Gibbs, los promedios en el ensamble corresponden con las variables termodinámicas del sistema, de forma que

$$M = \bar{M}, \quad (1.32)$$

y además, se puede comprobar que cada una de estas cantidades se puede expresar en términos de la función de partición canónica Q , por ejemplo la energía interna y la presión [4]:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.33)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.34)$$

Se observa que la función $f(T, V, N) \equiv \ln Q$ aparece en ambas expresiones, es por ello que a esta función se le denomina función generatriz del ensamble canónico [4], ya que a partir de ésta se puede expresar cualquier variable que caracteriza al sistema. Por ejemplo, la entropía (S) y la energía libre de Helmholtz (A) también pueden expresarse a través de f :

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (1.35)$$

$$A = -kT \ln Q. \quad (1.36)$$

Lo más importante de la función generatriz del ensamble es que a través de esta función podemos obtener y codificar la información del sistema, esto es, la función f nos sirve como un puente entre la información microscópica y las variables macroscópicas.

1.3.2. Integrales de configuración

Originalmente la función de partición canónica está expresada en un contexto cuántico, sin embargo en el límite clásico ésta se puede escribir como [4]:

$$Q_{clas} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H(\bar{q}, \bar{p})} d\bar{q} d\bar{p} \quad (1.37)$$

donde las \bar{p} , \bar{q} representan los momentos y las coordenadas generalizadas asociadas a las N partículas que conforman el sistema. Las integrales de (1.37) se realizan sobre todo el espacio de configuración: $3N$ coordenadas y $3N$ momentos, es decir, en un espacio $6N$ -dimensional. Si se supone que los

CAPÍTULO 1. REPASO DE ELEMENTOS BÁSICOS
1.3. MECÁNICA ESTADÍSTICA

momentos de las partículas son independientes entre sí, la integral sobre momentos se puede hacer de manera inmediata, ya que la función hamiltoniana depende explícitamente de los momentos, que aparecen como variable de integración. De forma explícita, tenemos que

$$H(\bar{q}, \bar{p}) = \frac{\bar{p}^2}{2m} + U(\bar{q}) = \sum_i^N \frac{(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)}{2m} + U(q_1, \dots, q_{3N}), \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned} Q_{clas} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \left(\frac{\bar{p}^2}{2m} + U(\bar{q}) \right)} d\bar{q} d\bar{p} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \frac{\bar{p}^2}{2m}} d\bar{p} \right] \int \dots \int e^{-\beta U(\bar{q})} d\bar{q} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right]^{3N} \int \dots \int e^{-\beta U(\bar{q})} d\bar{q} \\ Q_{clas} &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N, \end{aligned} \quad (1.39)$$

donde se define la integral de configuración clásica como:

$$Z_N = \int_V e^{-\beta U(q_1, \dots, q_{3N})} dq_1 \dots dq_{3N}, \quad (1.40)$$

la cual se puede calcular una vez que se establece el potencial de interacción $U(r) \equiv U(q_1, \dots, q_{3N})$ que describe cómo interaccionan las moléculas entre sí y/o en presencia de un campo externo.

Capítulo 2

Ecuaciones de estado

2.1. Gas ideal

La ecuación de estado para el modelo del gas ideal es una de las primeras ecuaciones de estado que se proponen para el estudio de los sistemas hidrostáticos. El modelo del gas ideal supone que las moléculas del gas no interactúan de alguna manera entre ellas, solo con las paredes del recipiente con la cual chocan elásticamente, estas partículas son puntuales y no ocupan volumen del recipiente. A partir de los trabajos experimentales de R. Boyle, Mariotte y J. L. Gay-Lussac en los siglos XVII y XVIII se lograron observar tres relaciones entre las variables presión-volumen, presión-temperatura y volumen-temperatura, que finalmente fueron consolidadas en una sola ecuación por Paul Emile Clapeyron, que fue llamada la ecuación de gas ideal:

$$pV = nRT, \quad (2.1)$$

donde n es el número de moles del gas, R es la constante universal de los gases, p es la presión que experimentan las paredes del recipiente donde está contenido el gas, V es el volumen del recipiente y T es la temperatura del sistema. Las predicciones de esta ecuación han sido bastante estudiadas dando como resultado las siguientes propiedades [1, 2]:

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad (2.2)$$

$$\kappa = \frac{1}{p}, \quad (2.3)$$

$$U = \frac{(i+2)}{2}nRT, \quad (2.4)$$

$$C_v = \frac{(i+2)}{2}nR, \quad (2.5)$$

$$C_p = C_v + nR, \quad (2.6)$$

$$S = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V + S_0, \quad (2.7)$$

donde la i tiene que ver con los grados de libertad de la molécula. Estas cantidades se han comprobado experimentalmente, como es el caso de la capacidad calorífica por mol a volumen constante, la cual tiene un valor experimental del orden de $\frac{3}{2}R$ para gases monoatómicos, sin embargo para temperaturas muy altas o muy bajas este valor ya no se mantiene constante, mostrando que sí depende de la temperatura. De esta forma, poco a poco se observa que los sistemas no se comportan como predice esta ecuación, salvo los gases nobles, que cumplen que no interactúan prácticamente entre sí; a pesar de ello, esta ecuación sirve como referencia para todos los sistemas a muy bajas densidades. Ya que los sistemas termodinámicos aparecen en la naturaleza esencialmente en los

estados sólido, líquido y gaseoso, es de gran interés entender cómo se pasa de una fase a otra para un mismo sistema, algo a lo que la ecuación de gas ideal no logró dar respuesta.

Por su parte, el físico escocés T. Andrews ya se había hecho esta pregunta, él fue el primero en reportar de manera sistemática el comportamiento del CO_2 en sus estados líquido y gaseoso en 1869 en la Real Sociedad de Londres [9]. Las isotermas que él obtuvo experimentalmente lograron mostrar de manera gráfica el comportamiento del CO_2 durante la transición de fase, hallando que debajo de una cierta temperatura (la temperatura crítica) existía una región en la cual la presión del sistema se mantenía constante conforme cambiaba el volumen del sistema, experimentalmente se observaba que todo el líquido se convertía en vapor durante ese intervalo. Pero eso solo fue obtenido gráficamente, faltaba una ecuación de estado que relacionara las variables p , V , T de tal forma que se lograra reproducir la transición de fase.

2.2. Ecuación de van der Waals

Cuatro años después del trabajo de Andrews, el físico holandés Johannes D. van der Waals propuso una ecuación de estado como resultado de su tesis doctoral, la cual forma parte de los primeros aportes al estudio de sistemas no ideales [21]. Lo primero que infirió van der Waals es que las moléculas del fluido deben tener un volumen asociado. Él asumió que las moléculas de un gas no son puntuales y por lo tanto ellas ocupan un volumen propio, es decir, ellas presentan un volumen que no se puede ocupar en el recipiente (volumen excluido), que para un mol se representa por la letra b , de esta forma el volumen disponible para el movimiento de cada partícula es $V - nb$.

Por otro lado, al ser las moléculas objetos con un volumen propio, cuando una molécula quiere llegar a la pared del recipiente sufre choques con las otras moléculas, por lo que la presión efectiva que experimentan las paredes del recipiente que contiene al fluido no es como si todas las moléculas llegaran libremente, en lugar de ello aparece un término extra en la presión debido a las colisiones intermoleculares, de forma que $p_{ext} = p_{total} - p_{int}$. El término p_{int} debe estar relacionado con la densidad, ya que para altas densidades aumenta el número de colisiones y la presión en las paredes disminuye notablemente, mientras que para densidades bajas las colisiones son menores y tenemos prácticamente la presión *real* sobre las paredes, además de las colisiones tenemos que las fuerzas inter-moleculares atractivas también son proporcionales a la densidad, por lo que se propone que el término sea de la forma $p_{int} = an^2/V^2$.

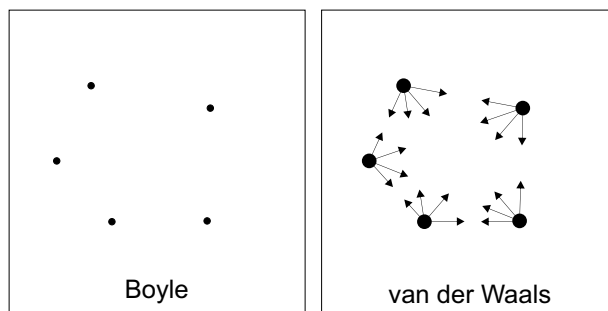


Figura 2.1: Interacción entre moléculas

Sustituyendo estas correcciones en la ecuación de gas ideal (2.1), podemos llegar a la ecuación de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a'n^2}{V^2}\right)(V - nb') = nRT, \quad (2.8)$$

o análogamente

CAPÍTULO 2. ECUACIONES DE ESTADO
2.2. ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT, \quad (2.9)$$

donde $a = a'/N_a^2$, $b = b'/N_a$, y $R \equiv kN_a$. Ahora bien, si el volumen del recipiente es muy grande (lo que significa que las partículas prácticamente no interaccionan entre sí) recuperamos la ecuación de gas ideal, como es de esperarse. Por conveniencia a lo largo del desarrollo en este trabajo, usaremos la ecuación (2.9) como punto de partida para nuestro análisis.

Es importante notar que los parámetros a y b son característicos de cada sistema, y dependiendo de su valor, se obtiene una ecuación diferente para cada sistema. En la tabla (2.1) se muestran algunos valores típicos de estos parámetros [8]:

Material	a ($Pa\ m^6\ mol^{-2}$)	b ($10^{-3}m^3\ mol^{-1}$)
H_2	0.01945	0.022
H_2O	0.56539	0.031
N_2	0.13882	0.039
O_2	0.13983	0.032
CO_2	0.37186	0.043

Tabla 2.1: Parámetros a y b de la ecuación de vdW

Capítulo 3

Análisis de la ecuación de van der Waals

3.1. Comprobación

3.1.1. Experimento

A diferencia de la ecuación de gas ideal, la cual nació primero de la observación y luego se construyó matemáticamente, la ecuación de van der Waals se propuso como resultado de su tesis doctoral, que salió de las ideas de van der Waals, de su intuición, es por ello que el siguiente paso natural es ponerla a prueba. Hay varias formas de comprobar esta ecuación, la primera y más importante es vía el experimento. Gráficamente, como se puede observar en la figura (3.1), la sección de la isoterma muestra estados inestables del sistema, que no pueden ser posibles físicamente, ya que tanto el volumen como la presión crecen simultáneamente a temperaturas constantes (se estudiará con mayor profundidad en el siguiente capítulo), lo cual fue notado por J. C. Maxwell tan solo un año después, en 1874, y corregido inmediatamente con la construcción de áreas iguales de Maxwell, de esta forma la ecuación de van der Waals lograba reproducir cualitativamente las isotermas encontradas experimentalmente.

3.1.2. Ecuación del virial

Una manera de obtener la ecuación de vdW es a través de la ecuación del virial, dicha ecuación se propuso en 1911 por Heike Kamerlingh Onnes [1], y expresa a la presión como una expansión en serie de potencias en la densidad que toma como punto de referencia la ecuación de gas ideal, con lo que implícitamente, las fuerzas intermoleculares están presentes:

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots, \quad (3.1)$$

donde los B_i se denominan los i -ésimos coeficientes del virial y dichos coeficientes, en el marco termodinámico, se hallan experimentalmente. Ya que esta ecuación se construye a partir del experimento, es una mejor aproximación para describir los sistemas termodinámicos. Veamos que la ecuación de vdW se puede expresar como una serie de potencias en la densidad. Despejando p/kT de la ecuación (2.9), y sustituyendo $v = V/N$ tenemos que:

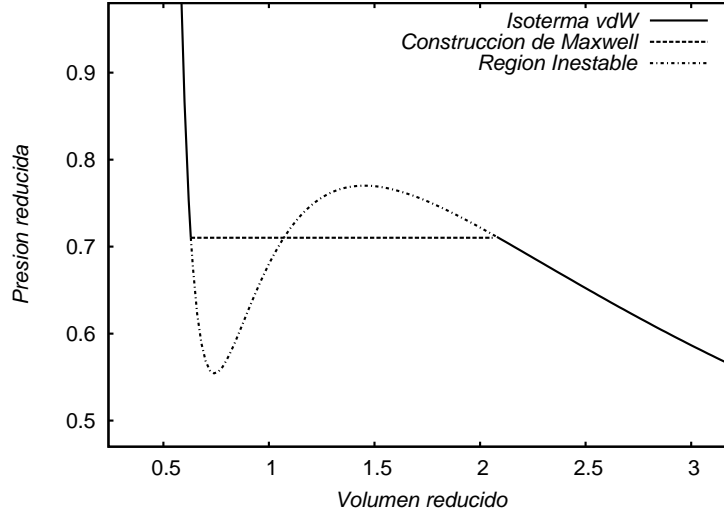


Figura 3.1: Predicciones de la ecuación de vdW

$$\begin{aligned}
 \frac{p}{kT} &= \frac{1}{v-b} - \frac{a}{v^2 kT} \\
 &= \frac{1}{v} \left(\frac{1}{1-b/v} \right) - \frac{a}{v^2 kT} \\
 &= \frac{1}{v} \cdot \left[1 + \left(\frac{b}{v} \right) + \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \dots \right] - \frac{a}{v^2 kT} \\
 &= \left(\frac{1}{v} \right) + \left(\frac{1}{v} \right)^2 \left(b - \frac{a}{kT} \right) + \dots,
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

el tercer paso se justifica haciendo uso de la serie geométrica, la cual es válida ya que $|b/v| < 1$. Con esto observamos que la ecuación de vdW puede ser expresada en términos de potencias de la densidad, es decir, cumple la ecuación del virial con segundo coeficiente dado por:

$$B_2(T)_{vdW} = b - \frac{a}{kT}. \tag{3.3}$$

Similarmente, la ecuación del virial también tiene una formulación en el marco de la mecánica estadística, la cual tiene la misma forma que la ecuación (3.1). Ésta puede ser construida a partir del ensamble gran canónico, con función de partición Ξ (apéndice A), con la ventaja de que los coeficientes del virial, $B_i(T)$, se pueden conocer de manera explícita, es decir, se tiene una expresión en la que aparece directamente el potencial de interacción entre las moléculas. Supongamos que tenemos un sistema a bajas densidades, de tal forma que basta fijarnos solo en el segundo coeficiente del virial, dado por [4]:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} (Z_2 - Z_1^2), \tag{3.4}$$

que en términos de las integrales de configuración queda:

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -\frac{1}{2V}(Z_2 - Z_1^2) \\
 &= -\frac{1}{2V} \left(\iint e^{-\beta U_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - V^2 \right) \\
 &= -\frac{1}{2V} \iint (e^{-\beta U_{12}} - 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Supongamos que el potencial de interacción $U_{1,2}$ es un potencial de corto alcance, de forma que la integral es cero a menos que la distancia entre las dos partículas $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ sea pequeña, por ello podemos cambiar $\vec{r}_2 \rightarrow |\vec{r}_2 - \vec{r}_1| \equiv \vec{r}_{12}$, de esta forma, el vector de posición \vec{r}_1 se puede interpretar como la posición del sistema formado por dos partículas, mientras que el vector \vec{r}_{12} es la separación relativa entre dichas partículas. De aquí se ve que la integral sobre \vec{r}_1 es independiente de la integral sobre \vec{r}_{12} y al realizar la integral sobre la primera variable se obtiene el volumen del recipiente V . Si ahora la variable restante la pasamos a coordenadas esféricas, la integral resultante queda

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta U} - 1) r^2 dr. \tag{3.6}$$

Para realizar esta integral necesitamos especificar un potencial adecuado que represente la interacción entre las moléculas, para ello se usa un potencial atractivo efectivo que, de acuerdo a la suposición anterior, debe ser de corto alcance. En la literatura se han propuesto diversos modelos de potencial de interacción molecular, entre lo más conocidos está el de *Lennard – Jones (LJ)* o potencial 6 – 12 [8]:

$$U^{LJ}(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \tag{3.7}$$

Este potencial posee un mínimo en $r = r_0$ y $-u_0$ es la profundidad máxima del potencial. A pesar de ser una aproximación que da una mejor descripción del sistema real, los cálculos se vuelven notoriamente más complicados, debido a ello se utiliza el potencial de *Sutherland* definido por:

$$U^S(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^l & r > r_0 \end{cases}. \tag{3.8}$$

El hecho de que $U^S \rightarrow \infty$ para $r < r_0$ indica que la mínima separación posible entre las partículas es r_0 , es decir, tenemos un sistema formado por partículas de radio $\frac{1}{2}r_0$. De la figura 3.2, se observa que ambos potenciales de interacción tiene un mínimo en r_0 (el radio de la partícula), por otro lado, la parte repulsiva del potencial de *Sutherland* es infinitamente más fuerte que para el potencial de *LJ*, esto es partículas totalmente rígidas.

Ésto es lo que hace significativamente más fáciles los cálculos de los coeficientes del virial, como veremos a continuación, sustituyendo el potencial de *Sutherland*, Ec. (3.8), en la integral dada por la ecuación (3.6) tenemos:

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{r_0} r^2 dr - 2\pi \int_{r_0}^\infty (e^{-\beta U(r)} - 1) r^2 dr. \tag{3.9}$$

Para calcular esta integral podemos aprovechar que estamos en un régimen de altas temperaturas y bajas densidades. Mediante el uso de la expansión en serie de Taylor de la función exponencial, basta quedarnos con los primeros términos de la expansión, es decir:

$$e^{-\beta U} \approx 1 - \beta U + \dots, \tag{3.10}$$

sustituyendo este resultado en la integral (3.9) obtenemos:

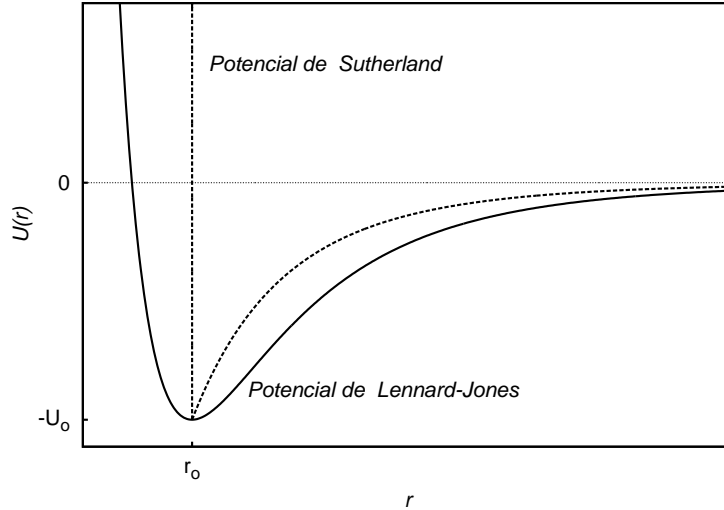


Figura 3.2: Potenciales de interacción molecular

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 - 2\pi\beta \int_{r_0}^{\infty} u_0 r^2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^l dr \\
 &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 - 2\pi\beta u_0 r_0^l \int_{r_0}^{\infty} r^{-l+2} dr \quad (l > 3) \\
 &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{3}{l-3} \frac{u_0}{kT}\right).
 \end{aligned}$$

Finalmente, si ahora definimos:

$$b \equiv \frac{2\pi r_0^3}{3}, \quad a \equiv \frac{3}{l-3} b u_0, \quad (3.11)$$

se obtiene que el segundo coeficiente del virial se puede expresar como:

$$B_2(T) = b - \frac{a}{kT}. \quad (3.12)$$

La ecuación (3.12) corresponde con la ecuación (3.3), es decir, a partir de la ecuación del virial podemos obtener la ecuación de vdW en ambos casos, mediante el marco termodinámico y mediante el marco mecánico estadístico.

3.1.3. Función de partición del ensamble canónico

De la teoría de la mecánica estadística se sabe que todos los ensambles son equivalentes entre sí, dado que solo son una representación mental, esta representación no influye en el sistema de estudio. Además, hemos visto que la ecuación del virial se obtiene a partir del ensamble gran canónico con función de partición Ξ , sin embargo, mediante el uso del ensamble canónico con función de partición Q , también podemos construir la ecuación de vdW. Partamos de la expresión para la función de partición canónica, Ec. (1.39):

$$Q_{clas} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} Z_N.$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.1. COMPROBACIÓN

Como se ha mencionado previamente, la integral de configuración tiene que ver con el potencial que representa la interacción entre las moléculas, que en un principio depende de las N coordenadas de cada una de ellas, sin embargo, podemos replantear el problema a uno más sencillo. En general tendríamos que estudiar un sistema de N partículas que se mueven simultáneamente bajo la influencia de todas las demás, en su lugar, podemos pensar en una interacción que sea de la siguiente forma: una sola partícula se mueve bajo la influencia de un campo efectivo U_e que es producido por las $N - 1$ partículas fijas, las cuales se supone no son afectadas por la partícula en movimiento. Esto matemáticamente significa cambiar N integrales ligadas por N integrales independientes que tienen la misma forma, es decir, una sola integral que se repite N veces:

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \left[\int e^{-\beta U_e} dq \right]^N \quad (U_e = \text{const.}) \\
 &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} e^{-\beta N U_e} \left[\int dq \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} e^{-\beta N U_e} (V_{\text{efectivo}})^N.
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Note que la integral sobre las coordenadas q se realiza sobre un cierto volumen efectivo que es aproximadamente el volumen total menos el volumen ocupado por el total de partículas. Ahora solo falta saber cual es el potencial efectivo de interacción. Sabemos que hay $\frac{1}{2}N(N - 1)$ pares diferentes de partículas, dado que el número de partículas por centímetro cúbico es del orden de 10^{23} , podemos proponer que el número de pares es $\sim \frac{1}{2}N^2$. Si pensamos que el potencial de interacción es producto únicamente de la interacción a pares, el potencial U puede expresarse en términos del número de pares y el potencial de interacción promedio por par de partículas \bar{U} :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1} \sum_{k=1} U_{jk} = \frac{1}{2} N^2 \bar{U}, \tag{3.14}$$

también, para N moléculas se cumple que

$$U = N U_e, \tag{3.15}$$

por lo que, combinando ambas ecuaciones para U podemos despejar U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} N \bar{U}. \tag{3.16}$$

Como ya se mencionó, \bar{U} es el potencial promedio por cada par de partículas, la probabilidad de hallar una partícula a una distancia r de otra es $4\pi r^2 dr/V$, siempre que $r > r_0$, donde r_0 es el radio de la partícula, si nuevamente utilizamos el potencial de interacción dado por la ecuación (3.8) se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 \bar{U} &= \frac{1}{V} \int_{r_0}^r U(r) 4\pi r^2 dr \\
 &= -\frac{4\pi u_0}{V} \int_{r_0}^r \left(\frac{r_0}{r} \right)^l r^2 dr \quad (l > 3) \\
 &= -\frac{4\pi u_0}{V} \frac{r_0^l}{3-l} [r^{-l+3} - r_0^{-l+3}],
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.1. COMPROBACIÓN

en la ecuación (3.17), cuando r es muy grande r^{-l+3} decae muy rápido (siempre que $l > 3$), así que este término puede ser despreciado, y finalmente, sustituyendo en la ecuación (3.16)

$$U_e = \frac{1}{2}N \frac{4\pi u_0}{V} \frac{r_0^3}{3-l}. \quad (3.18)$$

Recordando la definición del parámetro a dada por la Ec. (3.11) se halla que:

$$U_e = -a \frac{N}{V}. \quad (3.19)$$

Por otro lado, el volumen efectivo puede ser visto como el volumen total (V) menos N veces el volumen excluido por partícula (b). Suponiendo que éstas son esferas rígidas de radio $\frac{1}{2}r_0$, podemos notar que con cada colisión entre dos partículas se crea una nueva *esfera*, de radio r_0 , que excluye a las demás partículas, por lo que se tiene un volumen excluido total de $N \frac{4}{3}\pi r_0^3$, además hay que dividir este término entre dos, ya que proviene de la interacción entre cada par de moléculas, a fin de no tomar en cuenta el efecto dos veces [4, 10]. De forma que el volumen efectivo está dado por:

$$V_{efectivo} = V - \frac{1}{2}N \frac{4}{3}\pi r_0^3, \quad (3.20)$$

y recordando la definición del parámetro b , Ec. (3.11), se halla que:

$$V_{efectivo} = V - Nb. \quad (3.21)$$

Finalmente la ecuación (3.13) queda expresada de la siguiente forma

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{aN^2/VkT}. \quad (3.22)$$

Para ver que esta función de partición reproduce la ecuación de estado de vdW calculemos p a través de las relaciones para el ensamble canónico dada por la ecuación (1.34), que para este caso se reduce a:

$$\begin{aligned} p &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \\ &= kT \frac{\partial}{\partial V} \left[-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + N \ln(V - Nb) + \frac{aN^2}{VkT} \right]_{N,T} \\ &= \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Note que la última ecuación es la misma que la ecuación (2.9), es decir, nuevamente obtuvimos la ecuación de van der Waals. Este resultado nos dice que la ecuación de vdW está más allá de la parte macroscópica, ésta tiene una correcta interpretación desde la parte microscópica que es la interacción molecular.

3.2. Cálculo de variables termodinámicas

De la teoría formulada en el marco de la termodinámica sabemos que existen los coeficientes fenomenológicos (κ, β) y otras cantidades termodinámicas (C_V, C_p, S, A, \dots) que conviene calcular ya que ellos nos permitirán entender e interpretar el comportamiento observado de los sistemas.

3.2.1. Aproximación termodinámica

Para calcular los coeficientes fenomenológicos notemos primero que la ecuación de van der Waals (2.9) puede ser expresada como:

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (3.24)$$

Calculemos las derivadas parciales de p respecto a T a volumen constante y respecto a V a temperatura constante a partir de la ecuación (3.24):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V - Nb} \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^3}, \quad (3.26)$$

usando la relación inversa para derivadas parciales [1], la ecuación (3.26) puede escribirse como

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V^3(V - Nb)^2}{2aN^2(V - Nb)^2 - NkTV^3}, \quad (3.27)$$

y de acuerdo a la definición del coeficiente de compresibilidad isotérmica κ , Ec. (1.6), se tiene que:

$$\kappa = \frac{V^2(V - Nb)^2}{NkTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2}. \quad (3.28)$$

Otra herramienta matemática que nos será muy útil es la relación cíclica para derivadas parciales, que está dada de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1, \quad (3.29)$$

de donde, si usamos la relación inversa para despejar una de las derivadas parciales tenemos, por ejemplo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (3.30)$$

de acuerdo a la ecuación (1.18), y sustituyendo las ecuaciones (3.25) y (3.27), el coeficiente de expansión volumétrica β está dado por:

$$\beta = \frac{kV^2(V - Nb)}{kTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2}. \quad (3.31)$$

Ahora, fijémonos en la siguiente relación termodinámica [2]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (3.32)$$

de acuerdo a las ecuaciones (3.24) y (3.25) tenemos que

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.2. CÁLCULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{aN^2}{V^2} \\ U &= -\frac{aN^2}{V} + F(T).\end{aligned}$$

Como se mencionó al inicio de esta tesis, todos los sistemas tienden asintóticamente al comportamiento *ideal* de forma que en el límite de volúmenes grandes, la energía del gas no ideal (representado por la ecuación de vdW) debe tender a la energía interna de un gas ideal, que es $\frac{3}{2}NkT$, es decir [16]:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} U = \lim_{V \rightarrow \infty} F(T) = \frac{3}{2}NkT, \quad (3.33)$$

de forma que podemos escoger $F(T) \equiv \frac{3}{2}NkT$, y de esta forma la energía interna de una gas de van der Waals queda determinada por:

$$U = -\frac{aN^2}{V} + \frac{3}{2}NkT. \quad (3.34)$$

A partir de la energía interna, podemos obtener la capacidad calorífica a volumen constante. Partiendo de la ecuación (1.8), y sustituyendo el valor de la energía dado en (3.34) se tiene que:

$$C_v = \frac{3}{2}Nk, \quad (3.35)$$

Para hallar la capacidad calorífica a presión constante podemos partir de la siguiente relación termodinámica [1]:

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 VT}{\kappa}, \quad (3.36)$$

sustituyendo los resultados obtenidos para β y κ en las ecuaciones (3.31) y (3.28) respectivamente, se tiene que:

$$\begin{aligned}C_p - C_v &= \left(\frac{kV^2(V - Nb)}{kTV^3 - 2aN(V - Nb)^2} \right)^2 \cdot \frac{NkTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2}{V^2(V - Nb)^2} VT \\ &= \frac{k^2 NV^2}{kTV^3 - 2aN(V - Nb)^2} \cdot VT\end{aligned}$$

Para hallar la entropía partamos de la siguiente ecuación:

$$TdS = C_v dT + \frac{\beta}{\kappa} T dV, \quad (3.37)$$

procediendo de la misma manera, podemos sustituir las expresiones para C_v , β y κ dadas en las ecuaciones (3.35), (3.31) y (3.28) respectivamente:

$$\begin{aligned}dS &= \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + \frac{Nk}{V - Nb} dV \\ S &= \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln(V - Nb) + S_0,\end{aligned} \quad (3.38)$$

donde S_0 es una constante de integración que no depende ni de T ni de V .

3.2.2. Aproximación Mecánica estadística

Por otro lado, la mecánica estadística también es capaz de dar expresiones para cada una de estas cantidades termodinámicas. De las relaciones de Maxwell se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{\kappa V}. \quad (3.39)$$

Esta expresión es muy conveniente, ya que el coeficiente de compresibilidad isotérmica (κ) queda en términos de la energía libre de Helmholtz (A), y sabemos que el potencial natural del ensamble canónico es precisamente la energía libre de Helmholtz. De acuerdo a la ecuación (1.36), y sustituyendo en la ecuación (3.39), se halla que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T &= -kT \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial}{\partial V} \left[-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{aN^2}{kTV} + N \ln(V - Nb) \right]_T \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial V} \left[-\frac{aN^2}{kTV^2} + \frac{N}{V - Nb} \right]_T \\ &= \frac{NkT}{(V - Nb)^2} - \frac{2aN^2}{V^3} \\ &= \frac{NkTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2}{V^3(V - Nb)^2} \\ &= \frac{1}{V} \cdot \frac{NkTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2}{V^2(V - Nb)^2}, \end{aligned}$$

que al comparar con la ecuación (3.39) se halla:

$$\kappa = \frac{V^2(V - Nb)^2}{NkTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2}, \quad (3.40)$$

lo cual coincide totalmente con la ecuación (3.28). Para calcular la entropía calculemos primero la parcial de $\ln Q$ respecto a T

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{aN^2}{kTV} + N \ln(V - Nb) \right)_{N,V} \\ &= \frac{3N}{2T} - \frac{aN^2}{kT^2V}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Ahora sustituyendo en la ecuación (1.35), aprovechando las propiedades del logaritmo, y usando la aproximación de Stirling: $\ln N! = N(\ln N - 1)$ (lo cual es válido, ya que en la mecánica estadística se trabaja con una gran número de partículas) obtenemos:

$$\begin{aligned} S &= kT \left(\frac{3N}{2T} - \frac{aN^2}{kT^2V} \right) + k \left(-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{aN^2}{kTV} + N \ln(V - Nb) \right) \\ &= \frac{3kN}{2} - kN(\ln N - 1) + \frac{3kN}{2} \left[\ln T + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right) \right] + kN \ln(V - Nb) \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln(V - Nb) + \frac{5}{2} Nk + k \ln \left[\frac{1}{N} \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} \right]^N. \end{aligned}$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.2. CÁLCULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS

Note que N , m , k y h son constantes, por lo que podemos definir una constante S'_0 tal que

$$S'_0 = \frac{5}{2}Nk + k \ln \left[\frac{1}{N} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N, \quad (3.42)$$

si sustituimos el valor de esta nueva constante, obtenemos la misma expresión que la ecuación (3.38), es decir:

$$S = \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln(V - Nb) + S'_0 \quad (3.43)$$

Para hallar el coeficiente de expansión volumétrica, β , se puede recurrir a la siguiente ecuación obtenida mediante las relaciones de Maxwell [2]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}, \quad (3.44)$$

despejando β , substituyendo el valor de la entropía (3.43), y el valor de κ (3.40) se obtiene:

$$\begin{aligned} \beta &= \kappa \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ &= \kappa \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln(V - Nb) + S'_0 \right)_T \\ &= \frac{V^2(V - Nb)^2}{NkTV^3 - 2aN^2(V - Nb)^2} \cdot \frac{Nk}{V - Nb} \\ \beta &= \frac{kV^2(V - Nb)}{kTV^3 - 2aN(V - Nb)^2}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Que concuerda con la ecuación (3.31). La energía interna de un gas de van der Waals la podemos obtener a partir de la ecuación (1.33):

$$\begin{aligned} E &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{aN^2}{kTV} + N \ln(V - Nb) \right]_{N,V} \\ &= kT^2 \left[\frac{3N}{2T} - \frac{aN^2}{kVT^2} \right] \\ E &= \frac{3}{2}NkT - \frac{aN^2}{V}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Notemos que esta expresión tiene dos cualidades interesantes: es la misma expresión que la obtenida vía la aproximación termodinámica, y tiene la forma de la energía clásicamente: energía cinética más energía potencial, donde el potencial al tener un signo negativo nos habla de una fuerza atractiva sobre las moléculas, que es precisamente lo que van der Waals supuso al construir su ecuación. Finalmente, al tener la expresión para la energía interna, la capacidad calorífica a volumen constante queda automáticamente definida por

$$C_v = \frac{3}{2}Nk. \quad (3.47)$$

3.3. Transición de fase

La ecuación de van der Waals es una ecuación cúbica para el volumen, como se puede mostrar directamente de la ecuación (2.9), si además definimos $v = V/N$, se obtiene que:

$$v^3 - \left(b + \frac{kT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (3.48)$$

Esto a su vez significa que la ecuación admite, de manera general, tres raíces reales diferentes, una sola raíz real de multiplicidad tres o una raíz real y dos complejas. Como se puede observar de la figura (3.3), una isoterma de vdW tiene tres formas esencialmente: si la temperatura está por arriba de la denominada temperatura crítica ($T > T_c$) la isoterma es de la forma predicha por un gas ideal como una hipérbola, para $T = T_c$ la isoterma presenta un punto de inflexión y para $T < T_c$ la isoterma tiene un mínimo y un máximo locales, donde la primera derivada es igual a cero. Cada una de estas isotermas se relaciona con los valores de las raíces de la ecuación (3.48).

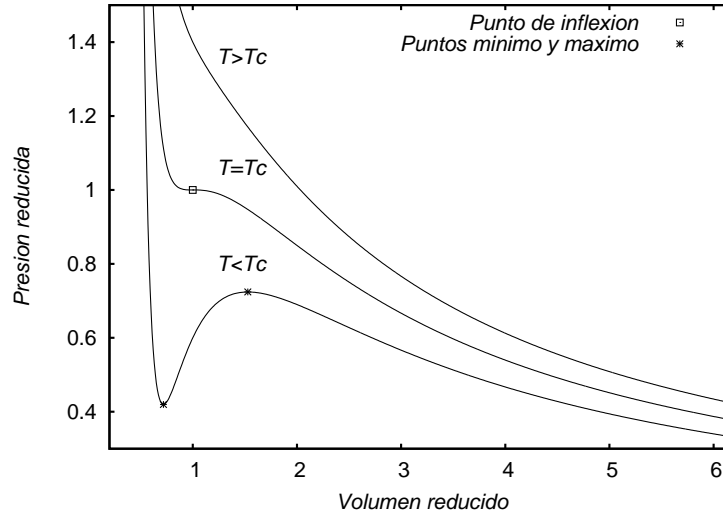


Figura 3.3: Isotermas de vdW

La temperatura crítica es la temperatura a la cual el sistema sufre la transición de fase líquido-gas o gas-líquido de manera inmediata, mientras que por debajo de esta temperatura la transición de fase se da poco a poco mediante un proceso isobárico. Por otro lado, por encima de este valor el gas ya no puede cambiar de fase, no importa el valor de su presión y su volumen, la transición de fase no se dará. Los otros parámetros críticos p_c y V_c son los valores correspondientes de la presión y el volumen cuando $T = T_c$.

En la figura (3.3) se puede observar que en el punto crítico la pendiente de la curva es cero, es decir, la primera derivada es cero:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0. \quad (3.49)$$

Esta derivada la podemos obtener de la relación (3.26) de donde, si despejamos y evaluamos en el punto crítico, obtenemos que:

$$\frac{2a}{v_c^3} = \frac{kT_c}{(v_c - b)^2}. \quad (3.50)$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.3. TRANSICIÓN DE FASE

Por otro lado, el punto crítico se trata de un punto de inflexión (en este punto la derivada cambia de signo), por lo que también se cumple que su segunda derivada es igual a cero:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0. \quad (3.51)$$

Esta derivada la podemos obtener derivando parcialmente la ecuación (3.26) y evaluando en $T = T_c$:

$$\frac{2kT_c}{(v_c - b)^3} = \frac{6a}{v_c^4}. \quad (3.52)$$

Note además que la ecuación de van der Waals se puede evaluar en los puntos críticos, usando la expresión (3.24)

$$p_c = \frac{kT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}. \quad (3.53)$$

Si comparamos términos iguales en las ecuaciones (3.50) y (3.52) se obtiene la siguiente expresión:

$$v_c = 3b, \quad (3.54)$$

que al sustituir el valor de v_c en la ecuación (3.50) se halla que:

$$T_c = \frac{8a}{27bk}, \quad (3.55)$$

y finalmente, sustituyendo ambos valores de v_c y T_c en la ecuación (3.53) obtenemos que:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (3.56)$$

Podemos observar a lo largo de las expresiones anteriores, que los parámetros críticos quedan expresados en términos de los parámetros a y b , los cuales son característicos de cada sistema, ésto nos dice que de la misma forma, los parámetros críticos van a depender del sistema de estudio. En la tabla 3.1 se muestran los valores de los parámetros para algunos sistemas [16]:

Material	$T_c(K)$	$p_c(10^5 Pa)$	$V_c(10^{-3} m^3/Kg)$
Hidrógeno	33.2	13.29	33.26
Nitrógeno	126.0	33.93	3.22
Oxígeno	154.3	50.34	2.32
Cloro	417.1	77.08	1.75
Vapor de agua	647.25	220.53	2.50

Tabla 3.1: Valores experimentales de los parámetros críticos para algunos fluidos

3.3.1. Ecuación de estados correspondientes

Como se mencionó en el capítulo anterior, la ecuación de vdW, Ec. (2.9), depende de los parámetros a y b que son característicos del sistema; se puede construir una ecuación de estado equivalente que no contenga explícitamente las características particulares del sistema, es decir, los parámetros a y b , si definimos un nuevo conjunto de variables:

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \bar{v} \equiv \frac{v}{v_c}, \quad (3.57)$$

sustituyendo estas nuevas variables en la ecuación (2.9) y recordando los valores de los parámetros críticos (T_c, v_c, p_c) se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) &= kT \\
 \left(\bar{p}p_c + \frac{a}{(\bar{v}v_c)^2}\right)(\bar{v}v_c - b) &= k\bar{T}T_c \\
 \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) &= 8\bar{T}.
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

Ésta se llama la ecuación reducida de vdW ya que es independiente de los parámetros a y b . En esta ecuación se mide la temperatura, el volumen y la presión en términos de los valores relativos respecto a los valores críticos. Los valores de T_c , v_c y p_c pueden variar para diferentes gases, sin embargo, todos los gases obedecen la misma ecuación si todos ellos se encuentran a la misma distancia de sus respectivos puntos críticos [3].

3.3.2. Curva espinodal

En la figura (3.4), podemos observar que existen básicamente cinco puntos importantes para isothermas de vdW por debajo de la temperatura crítica, para la ecuación reducida esta condición se escribe como $\bar{T} < 1$.

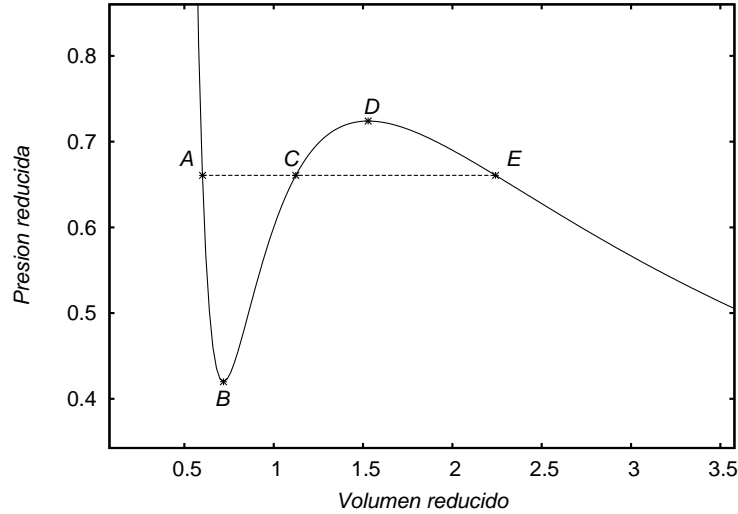


Figura 3.4: Regiones para la isoterma a la temperatura reducida $\bar{T} = 0.9$

La sección BD se caracteriza en que a lo largo de ella la presión crece al aumentar el volumen, es decir,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0, \tag{3.59}$$

está claro que en ningún punto de esta sección el sistema puede estar en equilibrio estable, por lo que esta región se denomina región inestable. Por otro lado, las secciones AB y DE cumplen con la condición

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \tag{3.60}$$

que es necesaria para el equilibrio estable, y como consecuencia, no se prohíbe su existencia [3]. Estas secciones corresponden a los estados de un vapor sub-enfriado y un líquido super-calentado. El vapor sub-enfriado es un estado de la sustancia en el que sus parámetros pertenecen a un estado líquido pero sus propiedades describen a un estado gaseoso (no conserva su volumen, tiende a dilatarse como un gas). Mientras que el líquido super-calentado es un estado de la sustancia en el que sus parámetros pertenecen a un estado gaseoso, pero sus propiedades describen a un estado líquido. Estos estados no son absolutamente estables, cualquier fluctuación externa sobre el sistema provocaría que éstos pasarán al estado estable más cercano. Dichos estados se denominan metaestables [16].

Como se estudiará en el capítulo siguiente, la curva de coexistencia encierra la región de transición de fase, incluyendo la región inestable y la metaestable. Existe una curva, llamada curva espinodal, la cual divide a su vez los estados inestable y metaestable. Para construirla, vamos a fijarnos en los puntos B y D de la isoterma, los cuales corresponden a sus puntos extremo (mínimo y máximo). Matemáticamente éstos pueden ser hallados por medio de la derivada de la ecuación reducida de vdW; despejando la presión reducida de la ecuación (3.58) se tiene que:

$$\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v} - 1} - \frac{3}{\bar{v}^2}, \quad (3.61)$$

y aplicando el criterio de la primera derivada igual a cero en el punto crítico se obtiene que

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{v}}\right)_{\bar{T}} = -\frac{24\bar{T}}{(3\bar{v} - 1)^2} + \frac{6}{\bar{v}^3} = 0. \quad (3.62)$$

Podemos obtener un valor para la temperatura que nos dice como se comporta ésta en el mínimo y el máximo de la isoterma, la cual llamaremos \bar{T}^* . Despejando \bar{T} de la ecuación (3.62), se obtiene que:

$$\bar{T}^* = \frac{(3\bar{v} - 1)^2}{4\bar{v}^3}, \quad (3.63)$$

y finalmente, sustituyendo la última ecuación dentro de la expresión de la presión reducida, Ec. (3.61), se halla que:

$$\bar{p}^* = \frac{3\bar{v} - 2}{\bar{v}^3}. \quad (3.64)$$

Hemos llamado \bar{p}^* a la curva que nos dice como se comporta la presión en los puntos críticos, es decir, es una curva que une los puntos críticos para diferentes valores de la isoterma, la cual es la curva espinodal. Podemos observar esto en la figura (3.5).

La línea sólida muestra la curva espinodal, mientras que las líneas punteadas son isotermas para valores de $\bar{T} = 0.9, 0.95, 1$, de abajo hacia arriba. Podemos ver como la curva espinodal precisamente intersecta a las isotermas en sus puntos críticos, y se observa que esta curva encierra en su interior la región inestable, donde crecen simultáneamente el volumen y la presión. Más adelante se regresará al estudio de esta curva.

3.3.3. Construcción de Maxwell

Tal como se revisó en la sección anterior, un hecho importante de la ecuación de vdW es la predicción de una región de inestabilidad física. Como podemos observar en la figura (3.1), las isotermas de vdW para $T < T_c$ contienen una región donde, tanto el volumen como la presión aumenta. De resultados experimentales nosotros sabemos que la transición de fase ocurre a presión constante por lo que, intuitivamente, queremos construir una línea recta que conecte dos puntos de la isoterma, de manera que ésta reemplace la región inestable, lo importante es saber donde debemos poner esta línea que represente la presión a la que ocurre la transición de fase.

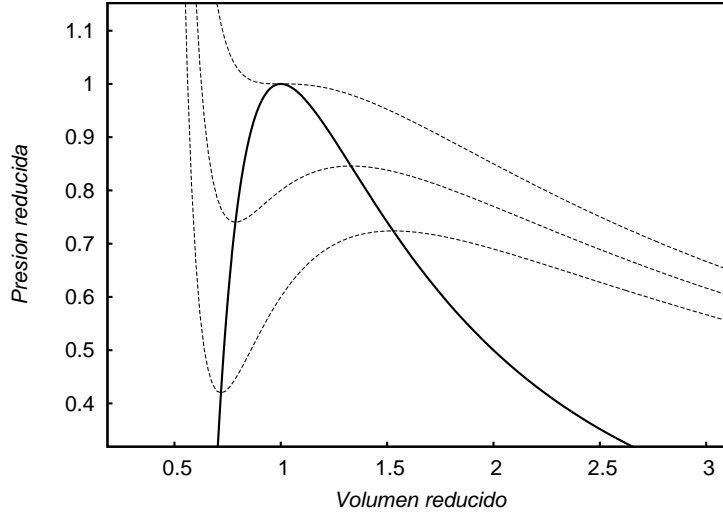


Figura 3.5: Curva espinodal para la ecuación de vdW

Para solucionar esto, J. C. Maxwell en el año de 1874 propuso una forma de corregirlo basándose en la regla de Gibbs. Un cambio infinitesimal en la energía libre de Gibbs por mol está dado por la ecuación (1.13):

$$dg = -sdT + vdp.$$

Generalmente, al estudiar una transición de fase, se busca trabajar con procesos isotérmicos de forma que $dT = 0$, de esta forma podemos integrar entre cualesquiera dos extremos inicial y final de la isoterma, y se tiene que:

$$g_f - g_i = \int_{p_i}^{p_f} v(p)dp. \quad (3.65)$$

Note que esta integral toma como variable independiente a p , es decir, debemos invertir nuestro diagrama de fase, en lugar de usar un diagrama P - V , usemos un diagrama V - P , para no confundirnos al momento de usar el recurso gráfico.

Se busca hallar los puntos donde poner los extremos inicial y final de la recta a presión constante, los cuales denotaremos por A y E respectivamente de acuerdo a la figura (3.6). Por un lado, de acuerdo a la regla de fases de Gibbs, Ec. (1.14), sabemos que el potencial químico no cambia durante la transición de fase, por lo que será el mismo a lo largo de la recta a presión constante, de esta forma $g_E = g_A$. De acuerdo a la ecuación (3.65) se debe de cumplir que:

$$\int_A^E v(p)dp = g_E - g_A = 0. \quad (3.66)$$

De conocimientos básicos de cálculo integral en una variable, se sabe que un integral puede dividirse en subintervalos contenidos dentro del intervalo original, de esta forma se tiene que:

$$\int_A^E v(p)dp = \int_A^B v(p)dp + \int_B^C v(p)dp + \int_C^D v(p)dp + \int_D^E v(p)dp = 0, \quad (3.67)$$

si ahora reacomodamos las integrales se halla que:

$$\int_B^C v(p)dp - \int_B^A v(p)dp = \int_E^D v(p)dp - \int_C^D v(p)dp. \quad (3.68)$$

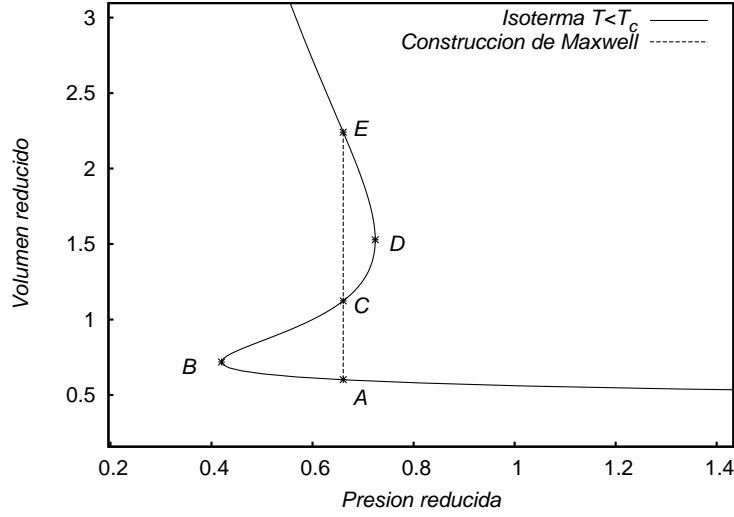


Figura 3.6: Regla de áreas iguales de Maxwell

De acuerdo a la figura (3.6), podemos observar que el lado izquierdo de la ecuación anterior es precisamente el área encerrada en la sección $ABCA$, mientras que el lado derecho corresponde al área encerrada por la sección $CDEC$, esto es:

$$\text{Área}_{ABCA} = \text{Área}_{CDEC} \quad (3.69)$$

Este resultado es conocido como la *regla de áreas iguales de Maxwell*. Es importante notar que, una vez que sabemos que las áreas encerradas entre la isoterma y la línea a presión constante son iguales, no importa que diagrama usemos, ya sea $p - V$ o $V - p$, el área seguirá siendo la misma. Ésto es muy importante, ya que como se verá más adelante, cuando calculemos la curva de coexistencia mediante el método numérico, seguiremos usando el diagrama usual, es decir, el diagrama $p - V$.

3.3.4. Exponentes críticos para la ecuación de vdW

Ahora vamos a calcular los exponentes críticos de la ecuación de vdW, para ello es conveniente sustituir el conjunto de parámetros ε, ω, π dados en la ecuación (1.16) dentro de la ecuación reducida de vdW (3.58):

$$\left[(\pi + 1) + \frac{3}{(\omega + 1)^2} \right] [3(\omega + 1) - 1] = 8(\varepsilon + 1), \quad (3.70)$$

de donde, resolviendo para π se obtiene que:

$$\pi = \frac{8\varepsilon + 16\varepsilon\omega + 8\varepsilon\omega^2 - 3\omega^3}{2 + 7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3}. \quad (3.71)$$

a) Si en la ecuación (3.71) hacemos $\varepsilon = 0$, y además usamos la expansión del binomio de Newton:

$$\begin{aligned} \pi &= -3\omega^3(2 + 7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3)^{-1} \\ &= -3\omega^3(2^{-1} + \dots) \\ &= -\frac{3}{2}\omega^3 \end{aligned} \quad (3.72)$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.3. TRANSICIÓN DE FASE

si comparamos con la ecuación (1.20), se halla que el grado de isotérma crítica que predice la ecuación de vdW es $\delta = 3$.

b) Para hallar el exponente γ recordemos que la compresibilidad isotérmica nos dice como cambia el volumen del sistema respecto al cambio de la presión, a temperatura constante y por unidad de volumen. Calculemos ahora este cambio, pero en término de los parámetros de ε, ω, π . De la ecuación (3.71) se observa que

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\varepsilon = \frac{16\varepsilon + 16\varepsilon\omega - 9\omega^2}{2 + 7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3} - \frac{(7 + 16\omega + 9\omega^2)(8\varepsilon + 16\varepsilon\omega + 8\varepsilon\omega^2 - 3\omega^3)}{(2 + 7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3)^2} \quad (3.73)$$

evaluando ahora la derivada en $\omega = 0$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\varepsilon \Big|_{\omega=0} = -6\varepsilon. \quad (3.74)$$

Comparando con la ecuación (1.19) podemos concluir que $\gamma = 1$

c) Para obtener el exponente β vamos a estudiar el parámetro π cerca del punto crítico. Expandiendo la ecuación (3.71) mediante la fórmula del Binomio de Newton, y quedándonos hasta términos cúbicos en ω (ya que este es el grado máximo de ω tanto en el numerador como el denominador de dicha ecuación):

$$\begin{aligned} \pi &= (8\varepsilon + 16\varepsilon\omega + 8\varepsilon\omega^2 - 3\omega^3) [2 + (7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3)]^{-1} \\ &= (8\varepsilon + 16\varepsilon\omega + 8\varepsilon\omega^2 - 3\omega^3) [2^{-1} - 2^{-2}(7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3) + 2^{-3}(7\omega + 8\omega^2 + 3\omega^3)^2 + \dots] \\ &\approx 4\varepsilon + 8\varepsilon\omega + 4\varepsilon\omega^2 - \frac{3}{2}\omega^3 - 14\varepsilon\omega - 16\varepsilon\omega^2 - 28\varepsilon\omega^2 + 49\varepsilon\omega^2 \\ &\approx 4\varepsilon - 6\varepsilon\omega + 9\varepsilon\omega^2 - \frac{3}{2}\omega^3, \end{aligned} \quad (3.75)$$

además, durante la transición de fase se requiere que se cumplan las siguientes condiciones:

$$\bar{P}(\bar{v}_g) = \bar{P}(\bar{v}_l) \quad (3.76)$$

$$\int_{\bar{v}_g}^{\bar{v}_l} \bar{v} d\bar{P} = 0. \quad (3.77)$$

De la primera condición (3.76) y de la ecuación (3.75) podemos obtener que

$$4\varepsilon(\omega_g - \omega_l) + 6\varepsilon(\omega_l^2 - \omega_g^2) + \omega_g^3 - \omega_l^3 = 0. \quad (3.78)$$

De acuerdo a la ecuación (1.16), $\omega_l = \frac{v_l - v_c}{v_c} < 0$ mientras que $\omega_g = \frac{v_g - v_c}{v_c} > 0$. Resulta conveniente definir nuevos parámetros:

$$\tilde{\omega}_l \equiv -\omega_l, \quad \tilde{\omega}_g \equiv \omega_g, \quad (3.79)$$

de forma que estos últimos son positivos. Sustituyendo los $\tilde{\omega}$ dentro de la ecuación (3.78) obtenemos:

$$4\varepsilon(\tilde{\omega}_g + \tilde{\omega}_l) + 6\varepsilon(\tilde{\omega}_l^2 - \tilde{\omega}_g^2) + \tilde{\omega}_g^3 + \tilde{\omega}_l^3 = 0 \quad (3.80)$$

De la segunda condición (3.77), sustituyendo los parámetros dados en la ecuación (1.16) y la expresión hallada para π en (3.75) tenemos:

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.3. TRANSICIÓN DE FASE

$$\begin{aligned}
 \int_{\omega_g}^{\omega_l} (\omega + 1) d\pi &= \int_{\omega_g}^{\omega_l} (\omega + 1) \left[-6\varepsilon + 18\varepsilon\omega - \frac{9}{2}\omega^2 \right] d\omega \\
 &= \left[-6\varepsilon\omega + 9\varepsilon\omega^2 - \frac{3}{2}\omega^3 - 3\varepsilon\omega^2 + \dots \right] \Big|_{\omega_g}^{\omega_l} \\
 &= -6\varepsilon(\omega_g - \omega_l) + 6\varepsilon(\omega_g^2 - \omega_l^2) - \frac{3}{2}(\omega_g^3 - \omega_l^3) = 0.
 \end{aligned} \tag{3.81}$$

Nuevamente, tomando la definición (3.79) y sustituyendo en la ecuación (3.81) obtenemos:

$$4\varepsilon(\tilde{\omega}_g + \tilde{\omega}_l) + 4\varepsilon(\tilde{\omega}_l^2 - \tilde{\omega}_g^2) + \tilde{\omega}_g^3 + \tilde{\omega}_l^3 = 0 \tag{3.82}$$

Restando las ecuaciones (3.80) y (3.82) tenemos:

$$2\varepsilon(\tilde{\omega}_l^2 - \tilde{\omega}_g^2) = 0 \tag{3.83}$$

$$\Rightarrow \tilde{\omega}_l^2 = \tilde{\omega}_g^2 \tag{3.84}$$

$$\Rightarrow \tilde{\omega}_l = \tilde{\omega}_g \equiv \tilde{\omega}$$

Sustituyendo esto último en la ecuación (3.82):

$$\begin{aligned}
 8\varepsilon\tilde{\omega} + 2\tilde{\omega}^3 &= 0 \\
 \tilde{\omega}(2\tilde{\omega}^2 + 8\varepsilon) &= 0 \\
 \Rightarrow \tilde{\omega}^2 &= -4\varepsilon
 \end{aligned}$$

Note que para puntos por debajo del punto crítico (es decir, puntos dentro de la región de la transición de fase) se tiene que $\varepsilon < 0 \Rightarrow -\varepsilon > 0$

$$\Rightarrow \tilde{\omega} = 2|\varepsilon|^{1/2} \tag{3.85}$$

$$\Rightarrow \tilde{\omega}_l \approx \tilde{\omega}_g \approx 2|\varepsilon|^{1/2}, \tag{3.86}$$

y de acuerdo con la ecuación (1.18), obtenemos que $\beta = 1/2$.

d) Para hallar el exponente α , recurramos a la expresión para la capacidad calorífica a volumen constante durante la transición de fase [3].

$$C_v = x_g \left[C_{v_g} - T \left(\frac{\partial p}{\partial v_g} \right)_T \left(\frac{\partial v_g}{\partial T} \right)_{coex}^2 \right] + x_l \left[C_{v_l} - T \left(\frac{\partial p}{\partial v_l} \right)_T \left(\frac{\partial v_l}{\partial T} \right)_{coex}^2 \right] \tag{3.87}$$

donde $x_l, x_g, C_{v_l}, C_{v_g}$ son las concentraciones y la capacidad calorífica a volumen constante de los estados líquido y gaseoso durante la transición de fase. Cuando nos acercamos al punto crítico a lo largo de una isocora $v = v_c$, resulta que cuando $T \rightarrow T_c$: $x_l \approx x_g \rightarrow 1/2$ y $C_{v_l} \approx C_{v_g}$, por lo que el salto en la capacidad calorífica está dado por:

$$C_{v_c}(T_c^-) - C_{v_c}(T_c^+) = \lim_{T \rightarrow T_c} -\frac{T}{2} \left[\left(\frac{\partial p_g}{\partial v_g} \right)_T \left(\frac{\partial v_g}{\partial T} \right)_{coex}^2 + \left(\frac{\partial p_l}{\partial v_l} \right)_T \left(\frac{\partial v_l}{\partial T} \right)_{coex}^2 \right] \tag{3.88}$$

De acuerdo a la ecuación (3.86), se tiene que:

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_{coex} = |\varepsilon|^{-1/2} (\pm 1) \tag{3.89}$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS
3.3. TRANSICIÓN DE FASE

Ahora también, de la ecuación (3.75), y sustituyendo el valor de ω de la ecuación (3.86) podemos obtener

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \bar{p}_l}{\partial \bar{v}_l}\right)_T &\equiv \left(\frac{\partial \bar{p}_g}{\partial \bar{v}_g}\right)_T = 6\varepsilon + 18\varepsilon\omega - \frac{9}{2}\omega^2 \\
 &= 6|\varepsilon| - 18\omega|\varepsilon| - \frac{9}{2}\omega^2 \\
 &= 6|\varepsilon| - 18\left(2|\varepsilon|^{1/2}\right)|\varepsilon| - \frac{9}{2}(4|\varepsilon|) \\
 &= -12|\varepsilon| + O\left(|\varepsilon|^{3/2}\right)
 \end{aligned} \tag{3.90}$$

Sustituyendo los resultados obtenidos en las ecuaciones (3.89) y (3.90) dentro de la ecuación (3.91) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 C_{v_c}(T_C^-) - C_{v_c}(T_C^+) &= \lim_{T \rightarrow T_c} -\frac{T}{2} \frac{v_c^2 p_c}{T_c^2 v_c} |\varepsilon|^{-1} 2 \left[-12|\varepsilon| + O\left(|\varepsilon|^{3/2}\right) \right] \\
 &= \lim_{T \rightarrow T_c} \left[12 \frac{T v_c p_c}{T_c^2} + O\left(|\varepsilon|^{1/2}\right) \right]
 \end{aligned}$$

De la ecuación (1.27) y los valores hallados para los parámetros críticos, Ecs. (3.55), (3.56) y (3.54), podemos ver que la ecuación de vdW predice un factor de compresibilidad crítico igual a:

$$Z_c = \frac{3}{8}. \tag{3.91}$$

Utilizando este resultado y aplicando el límite obtenemos finalmente:

$$\begin{aligned}
 C_{v_c}(T_C^-) - C_{v_c}(T_C^+) &= \lim_{T \rightarrow T_c} \left[12 \frac{T}{T_c} \frac{3R}{8} + O\left(|\varepsilon|^{1/2}\right) \right] \\
 &= \frac{9}{2}R + O\left(|\varepsilon|^{1/2}\right).
 \end{aligned} \tag{3.92}$$

Ya que el término constante domina conforme $T \rightarrow T_c$, comparando con la ecuación (1.17), podemos concluir que $\alpha = 0$.

A continuación, la tabla 3.2 resume los valores reportados en la tabla 1.1 y otros resultados experimentales acerca de los exponentes críticos [2, 18, 19, 20]:

Experimentales	vdW
$4 < \delta < 6$	$\delta = 3$
$1.2 < \gamma < 1.4$	$\gamma = 1$
$0.3 < \beta < 0.4$	$\beta = 0.5$
$-0.2 < \alpha < 0.3$	$\alpha = 0$

Tabla 3.2: Exponentes críticos de la ecuación de vdW

Finalmente, al sustituir los valores de los exponentes críticos de la ecuación de vdW dentro de la desigualdad de Rushbrook, Ec. (1.21), se halla que:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \tag{3.93}$$

es decir, apenas cumple con la desigualdad de Rushbrook, sin embargo al analizar cada uno de los valores de los exponentes críticos podemos ver una clara desviación de lo calculado experimentalmente.

Capítulo 4

Diagrama de fases

Una aplicación directa de la construcción de Maxwell es la construcción de la curva de coexistencia, esta curva encierra la región donde ocurre la transición de fase, es decir, donde coexisten las fases líquido-gas. Para construirla, en este trabajo, se usó un método numérico que consiste en la implementación de un programa en el cual se trabaja con la ecuación reducida de van der Waals, a ésta se le calcula la región de coexistencia entre los estados líquido-gas para diferentes valores de la temperatura, lo que nos da un conjunto de puntos $\{p_i, v_i, T_i\}$ que juntos dan lugar a la curva de coexistencia.

Esencialmente, el programa consiste en hallar las raíces de la ecuación reducida de vdW para diferentes isothermas, Ec. (3.61), las cuales tienen que ver con las intersecciones de la recta a presión constante a la que ocurre la transición de fase y la isoterma de vdW correspondiente. Para hallar este valor de la presión primero se calcula el mínimo y el máximo de la presión a partir de la ecuación (3.61), esto se hace obteniendo su derivada parcial e igualándola a cero, Ec. (3.62), que para hallar sus raíces, puede ser escrita como un polinomio cúbico en el volumen reducido:

$$\bar{v}^3 - \bar{v}^2 \frac{9}{4\bar{T}} + \bar{v} \frac{3}{2\bar{T}} - \frac{1}{4\bar{T}} = 0. \quad (4.1)$$

De acuerdo a la ecuación (3.61), se observa que $\bar{p} < 0$ para $\bar{v} < \frac{1}{3}$, lo cual corresponde a sistemas no físicos, por esta razón se comienza a buscar las raíces de la ecuación (4.1) para valores $\bar{v} > \frac{1}{3}$.

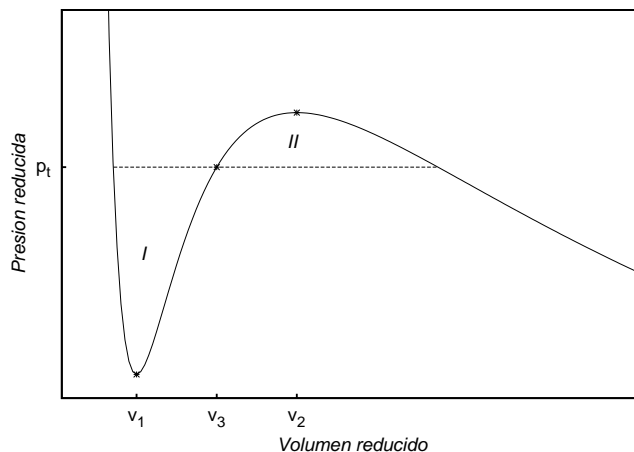


Figura 4.1: Primera aproximación del valor de la presión reducida p_t , a la cual ocurre la transición de fase, para la temperatura reducida $\bar{T} = 0.9$

Mediante el método de la bisecante [12] se hallan estas raíces, que finalmente corresponden al mínimo (v_1) y el máximo (v_2) de la ecuación reducida de vdW, después se halla el punto medio entre ambos puntos: $v_3 \equiv \frac{v_1+v_2}{2}$ y se propone (como primera aproximación) que la presión a la que ocurre la transición de fase sea $p_t \equiv p(v_3)$. Podemos observar ésto en la figura 4.1. Una vez que se conoce el valor de la presión reducida a la que ocurre la transición de fase (según la ecuación reducida de vdW) se procede a hallar las raíces de la ecuación (3.61). De acuerdo a la figura (4.1), el valor p_t intersecta tres veces a la isoterma, por lo que ésta tiene tres raíces dadas por la siguiente relación:

$$\frac{8\bar{T}}{3\bar{v} - 1} - \frac{3}{\bar{v}^2} = p_t. \quad (4.2)$$

Igualando a cero la ecuación anterior se halla una ecuación cúbica en el volumen:

$$\bar{p} - p_t = 0. \quad (4.3)$$

Se pueden hallar las raíces de esta última ecuación si utilizamos nuevamente el método de la bisecante, sean éstas a_2, b_2, c_2 , ordenadas de menor a mayor valor. Con ellas, se procede a verificar el criterio de las áreas iguales de Maxwell utilizando como límites de integración las raíces halladas, es decir:

$$\left| \int_{a_2}^{b_2} (\bar{p} - p_t) d\bar{v} \right| = \left| \int_{b_2}^{c_2} (\bar{p} - p_t) d\bar{v} \right|. \quad (4.4)$$

En el algoritmo de nuestro programa se utilizó como método de integración el método de sumas de Riemman para calcular las áreas aproximadas A_I y A_{II} , y se compararon bajo el siguiente criterio [26]:

$$|A_I - A_{II}| < \epsilon. \quad (4.5)$$

Como primera aproximación para p_t , se halla que la diferencia en las áreas (en valor absoluto) es mayor que el error escogido $\epsilon = 10^{-4}$, es decir, no cumplen el criterio de áreas iguales de Maxwell, que finalmente representa el equilibrio en el potencial químico.

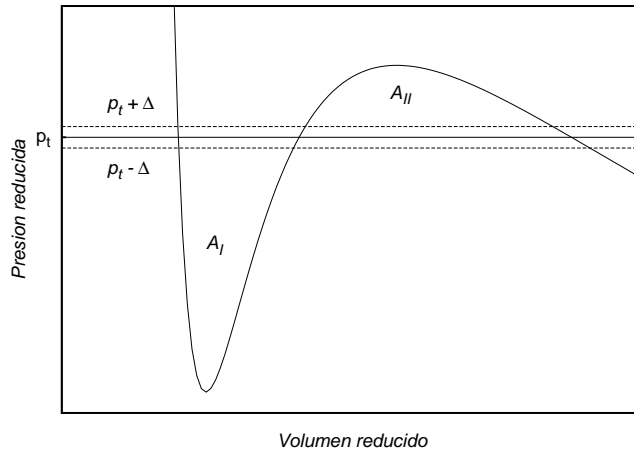


Figura 4.2: Corrimiento de la recta constante $\bar{p} = p_t$ para la temperatura reducida $\bar{T} = 0.9$

Como segunda aproximación se propone recorrer la línea de presión constante p_t una cierta cantidad definida positiva Δ . Si el área de arriba es mayor que el área de abajo, se propone el

nuevo valor $p_t = p_t + \Delta$ (note que ésta no es una ecuación estrictamente matemática, sino que se hace referencia al lenguaje de programación), de lo contrario se propone $p_t = p_t - \Delta$, de esta forma se compensa al bloque que tenga menor área para lograr que cumplan con el criterio dado por la ecuación (4.5). Ésto puede observarse en la figura (4.2).

Con este corrimiento de la recta a presión constante, se calculan nuevamente las raíces por el método de la bisección, a_2, b_2, c_2 , y con estos valores se calculan los nuevos valores para las áreas A_I y A_{II} , y así sucesivamente hasta que las áreas de los bloques difieran en menor cantidad que ϵ . Con este algoritmo, aplicado para diferentes isoterma, se pudieron obtener un conjunto de datos $\{p_i, v_i, T_i\}$ que describen la presión, el volumen y la temperatura (reducidos) a la que ocurre la transición de fase, de forma que podemos fijar la temperatura constante y construir un diagrama $P-V$, o bien fijar la presión constante y construir un diagrama $T-V$, dependiendo de cual diagrama sea más conveniente para nuestro estudio. Primeramente se escogieron los datos para construir el diagrama de fases en el espacio $P-V$ y estos datos se guardaron en el archivo de nombre “*curva_coexistencia_vdW.txt*”

Ahora, a nosotros nos gustaría tener una curva o una función que relacione de la mejor manera posible los puntos que obtuvimos para nuestra curva de coexistencia, para ello se uso el método del aproximante de Padé, (Apéndice B). Tomando como centro del intervalo el valor $\bar{v} = 1$, se puede construir el aproximante de Padé $P_{33}(\bar{v})$:

$$P_{33}(\bar{v}) = \frac{1 + 1.881646(\bar{v} - 1) + 0.12778726(\bar{v} - 1)^2 - 0.00020313(\bar{v} - 1)^3}{1 + 1.88142478(\bar{v} - 1) + 1.11941682(\bar{v} - 1)^2 + 0.1027844(\bar{v} - 1)^3}. \quad (4.6)$$

Los datos hallados mediante el programa numérico y su aproximante de Padé correspondiente se muestran en la figura (4.3).

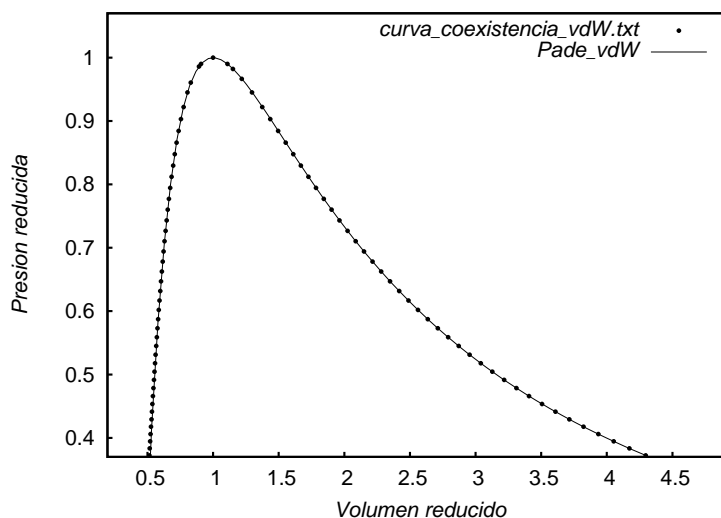


Figura 4.3: Curva de coexistencia para la ecuación reducida de vdW mediante el método numérico

Se puede observar que el método del aproximante de Padé es un método que converge muy rápido en una vecindad de un punto dado, en este caso al rededor del centro del intervalo $\bar{v} = 1$. Para estimar el error asociado a este aproximante se optó por utilizar el error cuadrático medio (ECM), el cual nos da una idea de los máximos errores a lo largo del intervalo. El error obtenido resultó ser menor que el 0.01% lo cual nos permite hacer uso del aproximante de Padé en lugar de los puntos obtenidos en nuestro programa.

Se hizo la elección de trabajar el espacio $P-V$ con el fin de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con una curva de coexistencia que fue construida y reportada por Blum [27], la

cual tiene el siguiente aproximante de Padé asociado:

$$P_{33}(\bar{v}) = 1 + \frac{0.001379(\bar{v} - 1) - 1.00741(\bar{v} - 1)^2 - 0.0177423(\bar{v} - 1)^3}{1 + 2.00364(\bar{v} - 1) + 1.25664(\bar{v} - 1)^2 + 0.175987(\bar{v} - 1)^3}. \quad (4.7)$$

En la figura (4.4) se comparan ambos Padés obtenidos para describir la curva de coexistencia predicha por la ecuación de vdW y de esta forma se puede apreciar el éxito del programa computacional que construimos. La curva de coexistencia puede ser construida de diferentes maneras, en este trabajo se utilizó la forma más “básica” que es la regla de áreas iguales de Maxwell, lo cual nos llevó a una aproximación bastante precisa, y nos da certeza de que nuestro programa da un buen resultado y puede ser usado posteriormente para otros sistemas.

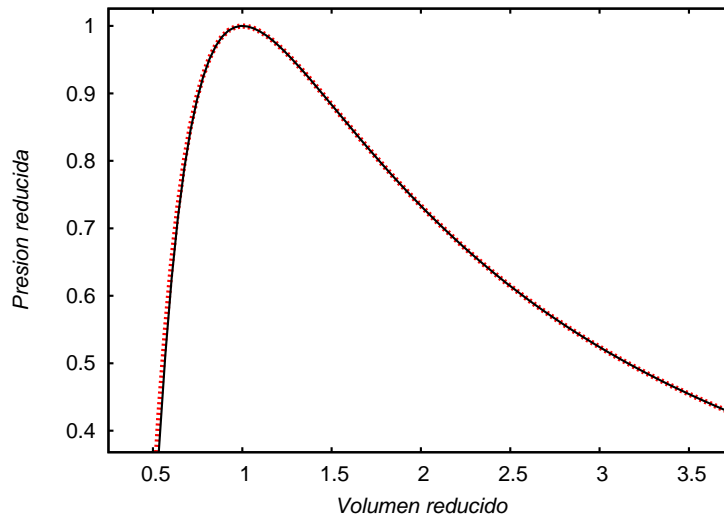


Figura 4.4: Comparación entre el Padé obtenido en esta tesis (línea sólida) y el Padé reportado por Blum (línea punteada)

Capítulo 5

Ecuaciones cúbicas

La ecuación de estado de van der Waals es una de las ecuaciones de estado más sencillas que se han propuesto para el estudio de los sistemas termodinámicos, ya que muestra las características principales de las sustancias en los estados líquido y gaseoso, también describe el comportamiento de las sustancias cuando ellas están pasando de un estado y otro. Por ello, en un sentido cualitativo, ésta describe muy bien el sistema líquido-gas, sin embargo, en el sentido cuantitativo se desvían de los datos experimentales. Algunos resultados a lo largo de esta tesis muestran los siguientes puntos:

- Se halló por medio de la mecánica estadística y la termodinámica que los parámetros a y b son independientes de la temperatura, cuando experimentalmente éstos dependen de ella.
- El factor de compresibilidad crítico se halla con un valor $Z_c = 0.375$, que es una constante independiente del sistema, pero en realidad ella varía para diferentes sustancias.
- El valor para el volumen crítico $v_c = 3b$ no se satisface, experimentalmente se sabe que $v_c \approx 2b$.
- La capacidad calorífica a volumen constante se halla, experimentalmente, que depende de la temperatura.
- Los exponentes críticos no se ajustan a lo reportado experimentalmente.

Éstas son solo algunas de las desviaciones halladas para la ecuación de vdW. Debido a ello se han propuesto numerosas ecuaciones de estado, entre ellas, algunas que resultaron importantes conforme a su capacidad para predecir y entender los fluidos son las siguientes [1, 5]:

La ecuación de Berthelot:

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT, \quad (5.1)$$

La ecuación de Dieterici:

$$p(v - b) = RT \exp\left(\frac{-a}{RTV}\right), \quad (5.2)$$

La ecuación de Callendar:

$$p(v - b) = RT - \frac{ap}{T^r}, \quad (5.3)$$

La ecuación de Peng-Robinson:

$$\left(p + \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}\right)(v - b) = RT \quad (5.4)$$

La ecuación de Schmidt-Wenzel:

$$\left(p + \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2}\right)(v - b) = RT, \quad u + w = 1 \quad (5.5)$$

Entre muchas otras ecuaciones de estado. Cada una de estas ecuaciones de estado fue propuesta con la finalidad de dar respuesta a la necesidad de describir algún sistema en particular, sin embargo, después de un tiempo se optó por trabajar con un tipo de ecuaciones estandar: las ecuaciones de estado cúbicas. Nosotros ahora estudiaremos una ecuación cúbica, propuesta recientemente [5], la cual contiene cuatro parámetros, a saber $a(T)$, b , c y d , dicha ecuación de estado se escribe como:

$$\left[p + \frac{a(T)}{(v - c)(v - d)}\right](v - b) = RT, \quad (5.6)$$

donde $v = V/N$, R es la constante universal de los gases y los parámetros $a(T)$, b , c y d son característicos de cada sistema. Podemos notar en esta ecuación que si los parámetros c y d son iguales a cero (o para bajas densidades), se recupera la ecuación de van der Waals, que a su vez se reduce a la ecuación de gas ideal, también esta ecuación sigue siendo cúbica en el volumen por lo que matemáticamente también debe predecir una transición de fase.

Claramente ésta es una extensión de la ecuación de estado de vdW y hemos estudiado que la ecuación de vdW no da resultados cualitativos adecuados, por lo que es de nuestro interés saber si al agregar un total de cuatro parámetros nuevos en lugar de dos, se puede obtener una predicción más adecuada para el comportamiento de los sistemas en fases líquida y gaseosa.

5.1. Parámetros b, c, d

Como se puede observar en la ecuación (5.6), la ecuación de Guevara contiene tres parámetros constantes nuevos, veamos cómo éstos se pueden despejar de la ecuación de Guevara. Note que la ecuación (5.6) se puede expresar como un polinomio cúbico en el volumen:

$$\begin{aligned} 0 &= v^3 - v^2 \left[b + c + d + \frac{RT}{p} \right] + v \left[\left(b + \frac{RT}{p} \right) (c + d) + cd + \frac{a(T)}{p} \right] \\ &\quad + \left[\left(b + \frac{RT}{p} \right) cd + \frac{a(T)b}{p} \right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

En el punto crítico ($T = T_c$, $p = p_c$) se cumple que:

$$\begin{aligned} (v - v_c)^3 &= v^3 - v^2 \left[b + c + d + \frac{RT_c}{p_c} \right] + v \left[\left(b + \frac{RT_c}{p_c} \right) (c + d) + cd + \frac{a(T_c)}{p_c} \right] \\ &\quad - \left[\left(b + \frac{RT_c}{p_c} \right) cd + \frac{a(T_c)b}{p_c} \right] \\ &= v^3 - 3v^2v_c + 3vv_c^2 - v_c^3, d + \end{aligned} \quad (5.8)$$

de donde, igualando término a término, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$3v_c = b + c + d + \frac{RT_c}{p_c}, \quad (5.9)$$

$$3v_c^2 = \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right)(c + d) + cd + \frac{a(T_c)}{p_c} \quad (5.10)$$

$$v_c^3 = \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right)cd + \frac{a(T_c)b}{p_c}. \quad (5.11)$$

Ahora, conviene definir un nuevo conjunto de parámetros:

$$\eta \equiv \frac{RT_c}{p_c}, \quad \xi \equiv \frac{a(T_c)}{p_c}. \quad (5.12)$$

Si sustituimos estos parámetros en el sistema de ecuaciones anterior, y reagrupamos los términos obtenemos un sistema de ecuaciones más manejable:

$$3v_c = (b + \eta) + (c + d), \quad (5.13)$$

$$3v_c^2 = (b + \eta)(c + d) + cd + \xi \quad (5.14)$$

$$v_c^3 = (b + \eta)cd + \xi b. \quad (5.15)$$

Despejando $(c + d)$ de la ecuación (5.13), cd de la ecuación (5.15) y sustituyendo ambas en la ecuación (5.14) obtenemos:

$$\begin{aligned} 3v_c^2 &= (b + \eta)[3v_c - (b + \eta)] + \frac{v_c^3 - \xi b}{b + \eta} + \xi \\ \iff 3v_c^2(b + \eta) &= 3v_c(b + \eta)^2 - (b + \eta)^3 + v_c^3 - \xi b + \xi(b + \eta) \\ \iff \xi\eta &= (b + \eta)^3 - 3(b + \eta)^2v_c + 3(b + \eta)v_c^2 - v_c^3 \\ \iff \xi\eta &= [(b + \eta) - v_c]^3 \\ \iff (\xi\eta)^{\frac{1}{3}} &= b + \eta - v_c \\ \iff b &= (\xi\eta)^{\frac{1}{3}} - \eta + v_c \end{aligned}$$

Si definimos $\lambda \equiv (\xi\eta)^{\frac{1}{3}}$, obtenemos el valor del primer parámetro:

$$b = \lambda - \eta + v_c \quad (5.16)$$

Sustituyendo el valor de b en el sistema de ecuaciones definido por (5.13), (5.14), (5.15) tenemos:

$$2v_c = \lambda + (c + d), \quad (5.17)$$

$$3v_c^2 = (\lambda + v_c)(c + d) + cd + \xi \quad (5.18)$$

$$v_c^3 = (\lambda + v_c)cd + \xi(\lambda - \eta + v_c), \quad (5.19)$$

ahora, despejando c de la ecuación (5.17) y sustituyendo en (5.19) se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} v_c^3 &= (\lambda + v_c)(2v_c - \lambda - d)d + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\ &= [2v_c\lambda - \lambda^2 - \lambda d + 2v_c^2 - v_c\lambda - v_cd]d + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\ &= -d^2(\lambda + v_c) + d(v_c\lambda + 2v_c^2 - \lambda^2) + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\ &= -d^2(\lambda + v_c) + 2d\left(v_c - \frac{\lambda}{2}\right)(v_c + \lambda) + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\ &= (v_c + \lambda)\left[-d^2 + 2d\left(v_c - \frac{\lambda}{2}\right)\right] + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\ &= -(v_c + \lambda)\left[d - \left(v_c - \frac{\lambda}{2}\right)\right]^2 + \left(v_c - \frac{\lambda}{2}\right)^2(v_c + \lambda) + \xi(\lambda - \eta + v_c) \end{aligned} \quad (5.20)$$

El último paso se justifica completando el binomio cuadrado perfecto. De la ecuación anterior podemos despejar algunos términos, por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 (v_c + \lambda) \left[d - \left(v_c - \frac{\lambda}{2} \right) \right]^2 &= -v_c^3 + \left(v_c - \frac{\lambda}{2} \right)^2 (v_c + \lambda) + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\
 &= -v_c^3 + \left(v_c^3 + v_c^2 \lambda + \frac{\lambda^2}{4} v_c + \frac{\lambda^3}{4} - v_c^2 \lambda - v_c \lambda^2 \right) + \xi(\lambda - \eta + v_c) \\
 &= -\frac{3}{4} v_c \lambda^2 + \frac{\lambda^3}{4} + \xi(\lambda - \eta + v_c), \tag{5.21}
 \end{aligned}$$

recuerde que $\lambda \equiv (\xi\eta)^{\frac{1}{3}}$, entonces:

$$\begin{aligned}
 4(v_c + \lambda) \left[d - \left(v_c - \frac{\lambda}{2} \right) \right]^2 &= \xi\eta - 3v_c \lambda^2 + 4\xi(\lambda - \eta + v_c) \\
 &= -3\xi\eta - 3v_c \lambda^2 + 4\xi(\lambda + v_c) \\
 &= -3\lambda^3 - 3v_c \lambda^2 + 4\xi(\lambda + v_c) \\
 &= -3(\lambda + v_c) \left(\lambda^2 - \frac{4}{3}\xi \right), \tag{5.22}
 \end{aligned}$$

y finalmente, depejando el parámetro d obtenemos:

$$d = v_c - \frac{\lambda}{2} \pm \sqrt{\xi - \frac{3}{4}\lambda^2}$$

Si sustituimos este resultado en la ecuación (5.17) y despejando c obtenemos:

$$c = v_c - \frac{\lambda}{2} \mp \sqrt{\xi - \frac{3}{4}\lambda^2}.$$

Se puede observar que los pámetros b , c y d dependen únicamente de las constantes características del sistema, lo que muestra que éstos son también característicos de cada sistema.

5.2. Parámetro $a(T)$

Un elemento importante a considerar en la ecuación (5.6) es el parámetro $a(T)$, el cual no se puede determinar de manera formal, por lo que existen varias definiciones empíricas. Se puede obtener $a(T)$ de una forma simple que es a través de la ecuación del virial. De acuerdo a la ecuación (5.6) se puede ver que:

$$\begin{aligned}
 \frac{p}{RT} &= \frac{1}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v-c)(v-d)} \\
 &= \frac{1}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(c-d)} \left(\frac{1}{v-c} - \frac{1}{v-d} \right) \\
 &= \frac{1}{v} \left(\frac{1}{1-\frac{b}{v}} \right) - \frac{a(T)}{vRT(c-d)} \left(\frac{1}{1-\frac{c}{v}} - \frac{1}{1-\frac{d}{v}} \right) \\
 &= \frac{1}{v} \left[1 + \left(\frac{b}{v} \right) + \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \dots \right] - \frac{a(T)}{vRT(c-d)} \left[\left(\frac{c-d}{v} \right) + \left(\frac{c^2-d^2}{v^2} \right) + \dots \right] \tag{5.23}
 \end{aligned}$$

El tercer paso se justifica haciendo uso de la serie geométrica, la cual es válida ya que los parámetros b , c , y d están relacionados con las propiedades moléculares del sistema y son pequeñas respecto al volumen total del sistema y se cumple que b/v , c/v , $d/v \ll 1$. Comparando con la ecuación (3.1), podemos leer el segundo coeficiente del virial de la ecuación de Guevara, como:

$$B_2(T) = b - \frac{a(T)}{RT}, \quad (5.24)$$

que coincide con el segundo coeficiente del virial predicho por la ecuación de vdW, Ec. (3.3), teniendo en cuenta que ahora el parámetro a depende de la temperatura. Dado que el segundo coeficiente del virial se puede conocer experimentalmente, de forma inmediata podemos conocer también el valor del parámetro $a(T)$. Sin embargo, desde el punto de vista de la mecánica estadística el segundo coeficiente del virial depende del potencial de interacción que se utilice, ya sea el caso del pozo cuadrado, Lennard-Jones, entre otros, lo cual nos da diferentes expresiones para $a(T)$. Por ejemplo, para el pozo cuadrado se tiene que [5]:

$$B_{SW}(T) = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 [1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\beta\varepsilon} - 1)], \quad (5.25)$$

de donde se puede conocer una expresión para el parámetro $a(T)$. Note, sin embargo, que dependiendo del potencial de interacción molecular que se utilice vamos a obtener una expresión diferente para $B(T)$ y en consecuencia, una expresión diferente para $a(T)$.

Siguiendo la misma metodología utilizada para la ecuación de vdW, el paso siguiente es construir una ecuación de estado reducida para la ecuación de Guevara. Para ello notemos una diferencia importante entre los parámetros constantes b, c, d y el parámetro $a(T)$. Por ejemplo, el parámetro b , a partir de las ecuaciones (5.16) y (5.12) se expresa como:

$$b = \left[\frac{RT_c}{p_c^2} a(T_c) \right]^{1/3} - \frac{RT_c}{p_c} + v_c. \quad (5.26)$$

No importa de que sistema se trate, aunque el valor de b cambie de un sistema a otro, la forma en la que las variables p_c, v_c, T_c y $a(T_c)$ se relacionan no cambia. Por otro lado para el parámetro $a(T)$ tenemos, por ejemplo, para el pozo cuadrado (Ec. 5.25):

$$a(T) = RTb(\lambda^3 - 1)(e^{\beta\varepsilon} - 1). \quad (5.27)$$

Para otro potencial de interacción molecular tendremos otra relación diferente que relacione los parámetros del sistema y las variables no se van a relacionar de la misma forma, a diferencia de los parámetros constantes (b, c, d). Es por ello que la posibilidad de construir una ecuación reducida para la ecuación de Guevara se vuelve un tanto incierta, dependiendo únicamente de como escojamos la expresión para el parámetro $a(T)$, ed decir, de la expresión para el segundo coeficiente del virial.

5.3. Curva de coexistencia

A pesar de lo anterior, es posible escribir la ecuación (5.6) en términos de parámetros “reducidos” [5]:

$$p_r = \frac{T_r}{Z_c(v_r - B)} - \frac{\alpha^3(T_r)}{Z_c^2(v_r - C)(v_r - D)}, \quad (5.28)$$

en donde $B = b/v_c$, $C = c/v_c$, $D = d/v_c$ y $\alpha^3(T_r)$ para un pozo cuadrado está dada por:

$$\alpha^3(T_r) = \alpha_c^3 T_r \left[\frac{(1 + f_c)^{1/T_r} - 1}{f_c} \right], \quad (5.29)$$

donde

$$\alpha_c^3 = \frac{a(T_c)p_c}{R^2 T_c^2}, \quad f_c \equiv e^{\varepsilon/k_B T_c} - 1. \quad (5.30)$$

CAPÍTULO 5. ECUACIONES CÚBICAS
5.3. CURVA DE COEXISTENCIA

Todos los parámetros que aparecen en la ecuación (5.28) pueden ser conocidos para sistemas particulares, por ejemplo para el xenón, argón, neón, entre otros, mediante tablas de valores experimentales [5]. Ésta es una ecuación reducida no en los términos usuales, donde no importa de que sistema se trate, más bien hace referencia a una ecuación adimensional, donde tenemos los espacios disponibles para llenarlos con la información experimental de cualquier sistema, una ecuación “moldeable” a las características de cada sistema. En la figura (5.1) se muestran algunas isothermas predichas por la ecuación de Guevara para sistemas particulares.

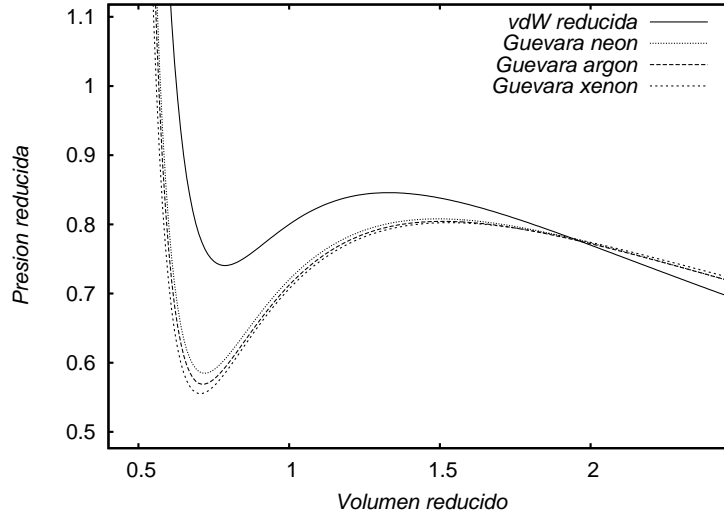


Figura 5.1: Isothermas predichas por la ecuación reducida de vdW y la ecuación reducida de Guevara para diferentes sistemas. Ambas a la misma temperatura reducida $\bar{T} = 0.95$

Como era de esperar, la ecuación de Guevara también predice una transición de fase. A primera instancia se observa que las isothermas predichas por la ecuación de Guevara son más profundas que las de vdW, lo que tiene una consecuencia directa en la región de coexistencia, la cual se nota más larga comparada con la de vdW.

Mediante el método estudiado en el capítulo 4 podemos construir la curva de coexistencia predicha por la ecuación reducida de Guevara, por ejemplo para el argón, con el fin de compararlo con las predicciones experimentales. Guggenheim en 1945 [18] recolectó una gran cantidad de datos experimentales para diferentes sistemas, a partir de los cuales construyó una curva de coexistencia en el diagrama $T - \rho$ (temperatura-densidad reducidos) y más recientemente Gilgen en 1994 [22] reportó cuidadosamente los valores para construir el mismo diagrama para el caso del argón.

Además, la curva de coexistencia calculada en este trabajo para la ecuación de vdW puede ser llevada del diagrama $P-V$ al diagrama $T-\rho$ con algunas modificaciones sencillas en el programa. A cada uno de estas curvas de coexistencia les podemos asociar un aproximante de Padé, los cuales se reportan a continuación. Para la ecuación reducida de vdW, con un error menor al 0.01 %:

$$P_{33}(\bar{v}) = \frac{1 + 1.182667(\bar{v} - 1) - 0.170465(\bar{v} - 1)^2 - 0.353132(\bar{v} - 1)^3}{1 + 1.184343(\bar{v} - 1) + 0.0826288(\bar{v} - 1)^2 - 0.112616(\bar{v} - 1)^3} \quad (5.31)$$

Para la ecuación de Guevara, con datos reportados para el argón y con un error menor al 0.01 %:

$$P_{33}(\bar{v}) = \frac{1 + 1.240085(\bar{v} - 1) - 0.180880(\bar{v} - 1)^2 - 0.420966(\bar{v} - 1)^3}{1 + 1.238366(\bar{v} - 1) - 0.058925(\bar{v} - 1)^2 - 0.300552(\bar{v} - 1)^3} \quad (5.32)$$

Nuevamente el error fué estimado mediante el EMC dando un resultado muy preciso para el

aproximante de Padé, lo cual nos garantiza trabajar directamente con el aproximante de Padé respectivo para cada conjunto de valores de las curvas de coexistencia.

Juntando los tres diagramas de fases (vdW, Guevara, Gilgen), en este trabajo se pudo lograr tener una comparación más transparente entre las ecuaciones de estado, lo cual puede ser observado en la figura (5.2).

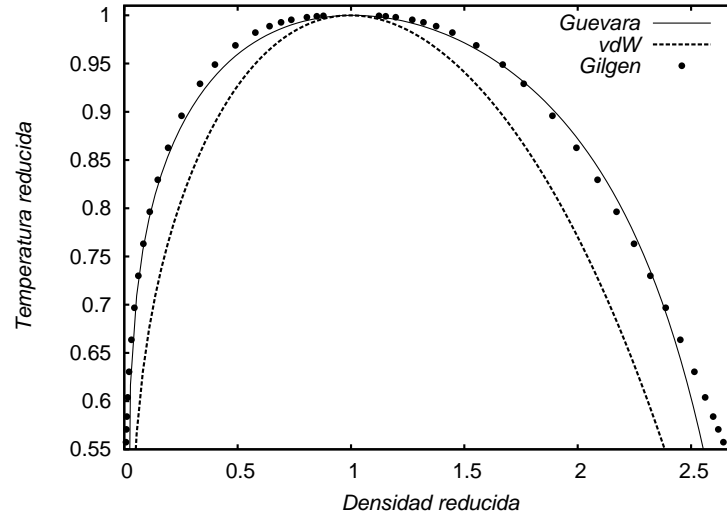


Figura 5.2: Curva de coexistencia para la ecuación de vdW, Guevara y datos experimentales reportados por Gilgen para el argón [22]

En la literatura también pudimos hallar datos experimentales cerca de la transición de fase para el nitrógeno y el etano. Debido a ello, en este trabajo también se pudo construir la curva de coexistencia para éstos sistemas a partir de la ecuación de Guevara. Se construyó su aproximante de Padé correspondiente con base en el programa hecho en este trabajo. Tenemos para el nitrógeno:

$$P_{33}(\bar{v}) = \frac{1 + 1.287429(\bar{v} - 1) - 0.0872963(\bar{v} - 1)^2 - 0.374726(\bar{v} - 1)^3}{1 + 1.285797(\bar{v} - 1) + 0.030811(\bar{v} - 1)^2 - 0.257913(\bar{v} - 1)^3}. \quad (5.33)$$

Y para el etano:

$$P_{33}(\bar{v}) = \frac{1 + 1.255367(\bar{v} - 1) - 0.196599(\bar{v} - 1)^2 - 0.451967(\bar{v} - 1)^3}{1 + 1.253320(\bar{v} - 1) - 0.099257(\bar{v} - 1)^2 - 0.354616(\bar{v} - 1)^3}. \quad (5.34)$$

Ambos Padés con un error asociado menor al 0.01 %. En las figuras (5.3) y (5.4) se pueden observar la predicciones de la ecuación de Guevara para la curva de coexistencia. La ecuación de estado de Guevara da una predicción bastante cercana a la curva construida por los datos experimentales, es decir, agregar dos parámetros más y un parámetro dependiente de la temperatura sí da mejores resultados para la predicción en la transición de fase para sistemas a bajas densidades.

CAPÍTULO 5. ECUACIONES CÚBICAS
5.3. CURVA DE COEXISTENCIA

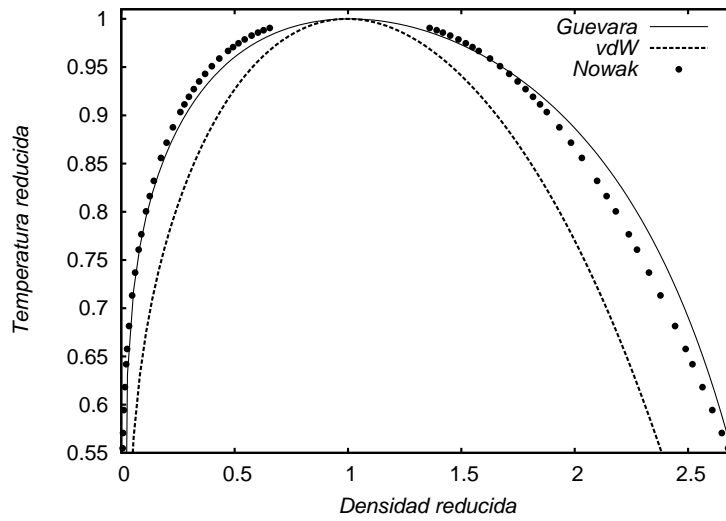


Figura 5.3: Curva de coexistencia para la ecuación de vdW, Guevara y datos experimentales reportados por Nowak para el nitrógeno [23]

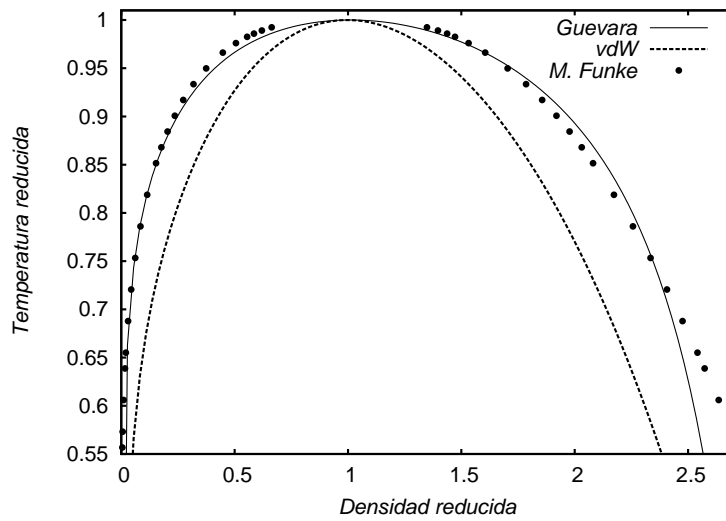


Figura 5.4: Curva de coexistencia para la ecuación de vdW, Guevara y datos experimentales reportados por Funke para el etano [24]

Conclusiones

A lo largo del presente trabajo se ha discutido acerca de las predicciones de dos ecuaciones cúbicas de estado: la ecuación de vdW y la ecuación de Guevara. En la primera parte se hizo un análisis profundo de la ecuación de vdW; se planteó su construcción desde el punto de vista de la mecánica estadística y desde el punto de vista de la termodinámica, observando que resulta la misma ecuación por ambos caminos, lo cual es realmente sorprendente pues reafirma la correspondencia que existe entre la teoría microscópica y la teoría macroscópica, siempre que trabajemos bajo las mismas condiciones, en este caso: altas temperaturas y bajas densidades; se calcularon los exponentes críticos para la misma ecuación lo que nos alertó sobre la ecuación de vdW, ya que sus predicciones para las cantidades termodinámicas (como la compresibilidad isotérmica) se aleja del comportamiento reportado para los sistemas reales cerca del punto crítico. Para confirmar esta desviación se implementó un programa computacional, que se basó en el criterio de áreas iguales de Maxwell, para calcular la curva de coexistencia de la ecuación reducida de vdW. El programa fue capaz de comprobar el criterio de Maxwell con una razón entre áreas del orden de $\epsilon = 10^{-4}$ de diferencia. Con este programa se pudo mostrar lo siguiente: la ecuación de vdW predice desviaciones en el comportamiento del sistema cerca de la transición de fase, y además se pudo construir una herramienta computacional que calcula la curva de coexistencia de manera correcta, al dar ésta predicciones similares a otros trabajos reportados.

Posteriormente en un congreso de termodinámica nos enteramos que había una ecuación cúbica diferente, que fue propuesta recientemente por Guevara-Rodríguez, la cual era una extensión de la ecuación de vdW y decidimos analizar sus predicciones, ya que esta última contenía cuatro parámetros en lugar de dos, como es el caso de la ecuación de vdW. Para ello intentamos construir su ecuación reducida, lo cual no fué posible, debido a la complejidad de las expresiones para los parámetros b , c , d y sobre todo a un aspecto muy importante: uno de los nuevos parámetros $a(T)$ no tiene una forma funcional única, sino que su dependencia con las otras variables varía en función del segundo coeficiente del virial, lo que no garantiza que se puedan agrupar todos los parámetros del sistema y escribir una ecuación reducida, es decir, no se garantiza una ley de estados correspondientes. A pesar de ello esta ecuación puede escribirse en una forma muy particular donde todos los parámetros que aparecen pueden ser obtenidos experimentalmente.

Aplicamos el programa elaborado en este trabajo para construir la curva de coexistencia predicha por la ecuación de Guevara para diferentes sistemas y las comparamos con datos experimentales que describen la curva de coexistencia para el argón, nitrógeno, etano. El resultado fue sorprendente, la ecuación de vdW definitivamente no concuerda con el experimento cerca de la transición de fase, incluso para un sistema de baja densidad como lo es el argón (como ya sospechábamos), mientras que la ecuación de Guevara describe correctamente gran parte de la curva de coexistencia. Para bajas densidades la ecuación de Guevara da una descripción bastante aceptable, mientras que para densidades mayores existe un corrimiento de los datos experimentales, como era de esperarse, puesto que el parámetro $a(T)$ se tomó proporcional al segundo coeficiente del virial y para sistemas más densos se necesitan coeficientes del virial de más alto orden y no es suficiente quedarse con el segundo coeficiente del virial.

Apéndice A

Ecuación del virial a partir de la gran función de partición

La expresión de la gran función de partición Ξ está dada por [4]:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N(V, T) \lambda^N, \quad (\text{A.1})$$

donde $\lambda = e^{\beta\mu}$ es una actividad absoluta. De las relaciones para el ensamble gran canónico se sabe que:

$$\Xi = e^{pV/kT}, \quad (\text{A.2})$$

de donde

$$pV = kT \ln \Xi, \quad (\text{A.3})$$

mientras que el promedio del número de partículas está dado por:

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V, T}. \quad (\text{A.4})$$

Ahora, se define una actividad z tal que $z \rightarrow \rho$ cuando $\lambda \rightarrow 0$. De la ecuación (A.4), sustituyendo la expresión para Ξ y tomando el límite $\lambda \rightarrow 0$ se tiene que:

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \lambda Q_1, \quad (\text{A.5})$$

de forma que podemos escoger que cuando $\lambda \rightarrow 0$ se tenga que $\rho \rightarrow \lambda Q_1/V$, es decir, escoger $z = \lambda Q_1/V$. Ésto nos lleva a que $\lambda = \rho V/Q_1$. Sustituyendo este valor de λ en la ecuación (A.1):

$$\Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q_N(V, T) \frac{V^N}{Q_1^N} z^N. \quad (\text{A.6})$$

Tomando la definición:

$$Z_N = N! \frac{V^N}{Q_1^N} z^N, \quad (\text{A.7})$$

la ecuación (A.6) se puede escribir como:

APÉNDICE A. ECUACIÓN DEL VIRIAL A PARTIR DE LA GRAN FUNCIÓN DE PARTICIÓN

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} z^N. \quad (\text{A.8})$$

Ahora, suponemos que la presión puede expresarse en potencias de z de acuerdo a la siguiente expresión:

$$p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j. \quad (\text{A.9})$$

Nos interesa hallar los coeficientes desconocidos b_j en términos de las Z_N . Para ello vamos a sustituir la ecuación (A.9) dentro de la exponencial dada por la ecuación (A.2). Expandiendo en serie de potencias la exponencial resultante se halla que:

$$\Xi = 1 + Vb_1z + Vb_2z^2 + Vb_3z^3 + \frac{V^2}{2} (b_1^2z^2 + b_1b_2z^3 + \dots). \quad (\text{A.10})$$

Comparando término a término la expansión dada por (A.10) con la expansión dada por (A.8) se obtienen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{1!V} Z_1 = 1 \\ b_2 &= \frac{1}{2!V} (Z_2 - Z_1^2) \\ b_3 &= \frac{1}{3!V} (Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) \\ b_4 &= \frac{1}{4!V} (Z_4 - 4Z_3Z_1 - 3Z_2^2 + 12Z_2Z_1^2 - 6Z_1^4) \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Pero nosotros buscamos expresar p como un expansión en series en la densidad ρ , para ello de la ecuación (A.4) note que:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{N}{V} = \frac{\lambda}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{v,T} \\ &= \frac{z}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

de donde, usando la ecuación (A.9), se obtiene que:

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j \quad (\text{A.13})$$

Para relacionar ρ y p necesitamos eliminar z , con lo que se propone que z pueda expresarse como una serie de potencias en la densidad:

$$z = a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots \quad (\text{A.14})$$

Sustituyendo esta expresión para z dentro de la ecuación (A.13), e igualando potencias iguales de ρ en ambos lados de la igualdad se halla:

APÉNDICE A. ECUACIÓN DEL VIRIAL A PARTIR DE LA GRAN FUNCIÓN DE PARTICIÓN

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 1 \\
 a_2 &= -2b_2 \\
 a_3 &= -3b_3 + 8b_2^2 \\
 &\dots \quad .
 \end{aligned}
 \tag{A.15}$$

Ahora, de acuerdo a la ecuación (A.14), tenemos a z expresada en términos de la densidad. Sustituyendo este valor dentro de la ecuación (A.9) y expandiendo cada término se tiene:

$$p = b_1 (\rho - 2b_2^2 + \dots) + b_2 (\rho - 2b_2^2 + \dots)^2 + \dots \tag{A.16}$$

de donde finalmente, reagrupando las potencias de densidad obtenemos una expansión de la forma:

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots , \tag{A.17}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -b_2 = \frac{1}{2!V} (Z_2 - Z_1^2) \\
 B_3(T) &= 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3!V^2} [V(Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) - 3(Z_2 - Z_1^2)^2] \\
 &\dots \quad .
 \end{aligned}
 \tag{A.18}$$

Entre más alto sea el orden del coeficiente del virial se vuelve más complicada su expresión. Generalmente basta con tomar los primeros coeficientes del virial para tener una aproximación suficientemente buena.

Apéndice B

Aproximantes de Padé

Generalmente en física, tenemos problemas en los cuales no conocemos la solución analítica de la ecuación o de la función, salvo algunos puntos, y nos gustaría saber el comportamiento del sistema no solo en ese intervalo de puntos, sino en una región diferente, es donde entra el análisis numérico. Muchas de las aproximaciones hechas para funciones consiste en aproximar dicha función por alguna combinación (comúnmente una combinación lineal) de una clase particular de funciones, el caso más conocido es el uso de los términos dados por la expansión en serie de Taylor de la función, también existen la aproximación mediante las funciones de Fourier. Un caso más general consiste en aproximar la función mediante el uso de funciones racionales, las cuales llevan a errores máximos más pequeños que el uso de polinomios [14].

Sea

$$R_{mk}(x) = \frac{P_m(x)}{Q_k(x)}, \quad (\text{B.1})$$

una aproximación racional de la función $f(x)$, donde $P_m(x)$ y $Q_k(x)$ son polinomios de grados m y k respectivamente. Nuestro primer paso para generar la aproximación racional será que para un m y k dado, escojamos $P_m(x)$ y $Q_k(x)$ de forma que $f(x)$ y $R_{mk}(x)$ sean iguales en $x = 0$ y tengan el mayor número de derivadas posibles en $x = 0$. Se escoge como referencia el punto $x = 0$ para simplificar los cálculos matemáticos, en caso de que este punto no sea el centro del intervalo siempre podemos hacer una translación del origen de la forma $(x - x_0)$ donde x_0 es el centro del intervalo. También se supone que $P_m(x)$ y $Q_k(x)$ no tengan factores comunes. Sean:

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m a_j x^j \quad Q_k(x) = \sum_{j=0}^k b_j x^j \quad b_0 = 1, \quad (\text{B.2})$$

y suponiendo que la función $f(x)$ admite una expansión en serie de Maclaurin:

$$f(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j. \quad (\text{B.3})$$

Ahora consideremos la diferencia:

$$f(x) - \frac{P_m(x)}{Q_k(x)} = \frac{\left(\sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j \right) \left(\sum_{j=0}^k b_j x^j \right) - \sum_{j=0}^m a_j x^j}{\sum_{j=0}^k b_j x^j}, \quad (\text{B.4})$$

APÉNDICE B. APROXIMANTES DE PADÉ

de donde nosotros disponemos de $m + k + 1 \equiv N + 1$ constantes para ajustar nuestra serie. En principio, podríamos tomar $f(x) - R_{mk}(x)$ y sus primeras N derivadas e igualarlas a cero para hallar estas $N + 1$ constantes, sin embargo, es equivalente si hacemos que el numerador de la ecuación anterior sea tal que su primera potencia sea de grado $N + 1$, es decir:

$$\left(\sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j \right) \left(\sum_{j=0}^k b_j x^j \right) - \sum_{j=0}^m a_j x^j = \sum_{j=N+1}^{\infty} d_j x^j, \quad (\text{B.5})$$

de forma que los coeficientes de las primeras $N + 1$ potencias de x en el lado izquierdo deben de ser cero. Sea h_j el j -ésimo coeficiente del producto de series que aparecen en la ecuación anterior, desarrollemos término por término para ver el comportamiento general de este coeficiente:

$$\begin{aligned} h_0 &= c_0 b_0 \\ h_1 &= c_0 b_1 + c_1 b_0 \\ h_2 &= c_2 b_0 + c_1 b_1 + c_0 b_2, \end{aligned}$$

de donde claramente se observa que:

$$h_p = \sum_{j=0}^p c_{p-j} b_j \quad p = \overline{0, N}. \quad (\text{B.6})$$

Es decir, la ecuación (B.5) se convierte en:

$$\sum_{p=0}^N \left(\sum_{j=0}^p c_{p-j} b_j \right) x^p = \sum_{j=0}^m a_j x^j, \quad (\text{B.7})$$

que aprovechando las propiedades de la sumatoria, se obtiene:

$$\sum_{p=0}^m \left(\sum_{j=0}^p c_{p-j} b_j \right) x^p + \sum_{p=m+1}^N \left(\sum_{j=0}^p c_{p-j} b_j \right) x^p = \sum_{j=0}^m a_j x^j, \quad (\text{B.8})$$

que es equivalente a:

$$\begin{aligned} a_p &= \sum_{j=0}^p c_{p-j} b_j & r &= 0, 1, \dots, m & b_j &= 0 \text{ si } j > k \\ \sum_{j=0}^k c_{s-j} b_j &= 0 & s &= m + 1, m + 2, \dots, N \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Cuando estas $N + 1$ ecuaciones tienen solución, podemos obtener una aproximación de la forma (B.1), ésta es llamada la entrada (m, k) del Padé en la función $f(x)$. Una desventaja de esta derivación es que no nos proporciona una expresión para el error de forma concreta, sin embargo, podemos estimar el máximo error en el intervalo. Para el caso de esta aproximación, es cierto que los coeficientes d_i , $i = N + 1, \dots$ decrecen muy rápido en magnitud [14], por lo que una buena aproximación puede estar dada por el primer término del lado derecho de la ecuación (B.5), es decir:

$$d_{N+1} = \sum_{j=0}^k c_{N+1-j} b_j \quad (\text{B.10})$$

APÉNDICE B. APROXIMANTES DE PADÉ

El método del aproximante de Padé se puede aplicar aún cuando no se conoce el valor explícito de la función $f(x)$, es decir, cuando no tenemos acceso a su expansión en serie de Mclaurin que es condición necesaria para construir el sistema de ecuaciones. Si nosotros contamos con una tabla de valores (resultado de un experimento) que relacionen el valor de la función y un punto del espacio de trabajo, podemos construir un sistema de ecuaciones que nos lleven a construir una aproximación de la forma (B.1). Sean $\{x_0, x_1, \dots, x_{N+1}\}$ el conjunto de valores que toma la variable independiente, y sean $\{f_0, f_1, \dots, f_{N+1}\}$ los valores de la función asociada a cada punto x_i .

Sabemos que una buena aproximación de la forma $R_{mk}(x)$ debe coincidir con el valor de la función $f(x)$ al ser ambas evaluadas en el mismo punto, es decir: $f(x_j) = R_{mk}(x_j)$, por lo que, de acuerdo a la ecuación (B.2), se tiene que:

$$\begin{aligned} f(x_j) \equiv f_j &= \frac{a_0 + a_1x_j + a_2x_j^2 + \dots + a_mx_j^m}{1 + b_1x_j + b_2x_j^2 + \dots + b_kx_j^k} \\ f_j[1 + b_1x_j + b_2x_j^2 + \dots + b_kx_j^k] &= a_0 + a_1x_j + a_2x_j^2 + \dots + a_mx_j^m \\ f_j &= a_0 + a_1x_j + a_2x_j^2 + \dots + a_mx_j^m - f_jb_1x_j - f_jb_2x_j^2 - \dots - f_jb_kx_j^k, \end{aligned}$$

lo que nos lleva a una ecuación matricial de la forma $A \cdot b = x$:

$$\begin{pmatrix} 1 & x_1 & \cdots & x_1^m & -f_1x_1 & \cdots & -f_1x_1^k \\ 1 & x_2 & \cdots & x_2^m & -f_2x_2 & \cdots & -f_2x_2^k \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{N+1} & \cdots & x_{N+1}^m & -f_{N+1}x_{N+1} & \cdots & -f_{N+1}x_{N+1}^k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ \vdots \\ a_m \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_{N+1} \end{pmatrix},$$

donde basta invertir la matriz A , para hallar los valores de los parámetros a_i, b_j .

Bibliografía

- [1] L. García-Colín, *Introducción a la Termodinámica Clásica*, Trillas, México (1990).
- [2] R. H. Dittman, M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill (1997).
- [3] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, Second Edition, WILEY-VCH, Weinheim (2004).
- [4] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Second Edition, University Science Books, Sausalito, Calif. (2000).
- [5] F. de J. Guevara-Rodríguez, *Revista Mexicana de Física*, **52**, 125 (2011).
- [6] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Física Teórica Vol. 5 (Física Estadística)*, Reverté, Barcelona (1966).
- [7] S. Frish, A. Timoreva, *Curso de Física General Tomo 1*, Tercera Edición, Editorial MIR, Moscú (1997).
- [8] W. Greiner, L. Neise, H. Stocker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer (1995).
- [9] L. García-Colín, *Introducción a la Física Estadística*, El Colegio Nacional, México, D.F. (2005).
- [10] L. Dagdug, L. García-Colín, J. R. G. Sánchez López, *Introducción a la Teoría Cinética*, Colegio Nacional, México, (2011).
- [11] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, (1965).
- [12] G. J. Borse, *FORTRAN 77 and Numerical Methods for Engineers*, 2nd Edition, PWS, Boston (1991).
- [13] B. Bonilla Capilla, *Ecuaciones de Estado de un Fluido Simple*, Tesis FCFM-BUAP (2004).
- [14] P. Rabinowitz, A. Ralston, *A First Course in Numerical Analysis*, Segunda Edición, Dover Publication, USA, (1978).
- [15] A. T. Saul, H. P. William, *Numerical Recipes in Fortran 77*, The Art of Scientific Computing, Second Edition, Cambridge University Press, (1996).
- [16] A. N. Matvéev, *Física Molecular*, Editorial MIR, Moscú (1987).
- [17] V. A. Kirillin, A. E. Sheindlin, V. V. Sychov, *Engineering Thermodynamics*, Editorial MIR, Moscú, (1976).
- [18] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, **7**, 253 (1945).
- [19] M. E. Fisher, *Rep. Prog. Phys.*, **30**, 615 (1967).
- [20] P. Heller, *Rep. Prog. Phys.*, **30**, 731 (1967).

- [21] J. D. van der Waals, *Doctoral Dissertation*, Leiden, Holland, (1873).
- [22] R. Gilgen, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics*, **26**, 399-413 (1994).
- [23] R. Kleinrahm, P. Nowak, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 1137-1156 (1997)
- [24] M. Funke, R. Kleinrahm, W. Wagner, *J. Chem. Thermodynamics*, **34**, 2017-2019 (2002)
- [25] F. H. Ree, W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.*, **36**, 256 (1962).
- [26] T. M. Apostol, *Calculus*, Vol. 1, 2da. Edición, Reverté (1984).
- [27] M. Legault, L. Blum, *Fluid Phase Equilibria*, **91**, 55-66 (1993).