

## Revisando la ecuación de van der Waals

B. Bonilla y J.N. Herrera

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,  
Apartado Postal 1152, Col Centro, Puebla, 72001 Pue., México,  
e-mail: est084@fcfm.buap.mx, nherrera@fcfm.buap.mx

Recibido el 28 de junio de 2005; aceptado el 31 de octubre de 2005

A partir de los resultados de la mecánica estadística clásica se puede deducir de manera formal la ecuación de van der Waals (vdW), utilizando como modelo de potencial de interacción un pozo cuadrado; a su vez se muestra que la teoría de perturbaciones se puede utilizar para deducir el mismo resultado, pero con la variante de que el modelo de potencial sea una interacción proporcional  $1/r^s$ , donde  $s > 3$  y  $r$  es la distancia relativa. Con esto se demuestra que formalmente la ecuación de vdW es una primera corrección a la ecuación de gas ideal. Se presentan todas las propiedades termodinámicas de un gas de vdW y diferentes formas para construir la curva de coexistencia. En este trabajo utilizamos para construir la curva de coexistencia un método gráfico, uno numérico y uno analítico.

*Descriptor:* Ecuación de estado; función de partición; curva de coexistencia.

From the results of the classic statistical mechanics we can deduce, over a formal way, the van der Waals (vdW) equation, using like model interaction potential an square well, also we show that the perturbation theory can be used to deduce the same result, but with a variant, the potential model used is proportional to an interaction  $1/r^s$ , where  $s > 3$ , and  $r$  is the relative distance. With this, one demonstrates that formally the vdW equation is one first correction to the ideal gas equation. We obtain all the van der Waals's thermodynamic properties and the coexistence curve. We used to construct the vdW coexistence curve by different methods, by a graphical method, a numerical and an analytical one.

*Keywords:* Equation of state; partition function; coexistence curve.

PACS: 01.40.-d; 61.20.Gy

### 1. Introducción

Desde hace mucho tiempo se encontró la relación entre las variables termodinámicas del llamado gas ideal. Pero esta ecuación de estado no predice la transición gas-líquido. El primer estudio sistemático de cómo se comporta un gas en su camino a convertirse en líquido y viceversa, fue hecho por el físico escocés T. Andrews en 1869. En este trabajo él mostró cómo el bióxido de carbono se comporta en sus fases vapor y líquido [1].

El 14 de junio de 1873 [2], sólo cuatro años después de la publicación de los resultados de Andrews, el físico holandés Johannes Diderik van der Waals (vdW) defendió su tesis doctoral titulada: "On the continuity of the gaseous and the liquid state" en la Universidad de Leiden, donde propuso una teoría muy simple para explicar el comportamiento de una sustancia en la región de coexistencia líquido-vapor. Usando argumentos basados en el tamaño finito de las moléculas de un gas, así como de la consideración de que las fuerzas de interacción lejos de las paredes del recipiente son fuerzas atractivas entre moléculas, llegó, de forma semi-empírica, al resultado de que la ecuación de estado de un mol de gas no ideal, tiene la siguiente forma:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1)$$

donde los parámetros  $a$  y  $b$  son dos parámetros fenomenológicos. Implícitamente se está asumiendo que las partículas o moléculas que forman el gas son esferas duras pequeñas de diámetro  $\sigma$ , encerradas en un recipiente de volumen  $V$ ,  $p$

es la presión que ellos ejercen sobre las paredes del recipiente y  $T$  es la temperatura del sistema,  $b$  es un volumen propio. Lo cual da que el volumen disponible para que se mueva el gas es

$$V' = V - b, \quad (2)$$

donde el volumen excluido es proporcional al volumen propio que deberían ocupar las esferas, obteniéndose que

$$b = \frac{2\pi\sigma^3 N}{3}. \quad (3)$$

Por su parte el parámetro  $a$  contiene las contribuciones de las fuerzas intermoleculares por unidad de volumen al cuadrado.

Con la derivación de la ecuación de estado, van der Waals realmente hace una extensión consistente de la teoría cinética de los gases y líquidos, donde la interacción molecular determina el desarrollo macroscópico. A pesar de que la ecuación de van der Waals se puede explicar por factores geométricos y por medio de la asimetría de la interacción y de la densidad en el bulto y cerca de las paredes elásticas que son la manifestación del potencial de confinamiento, caracterizando dicha interacción por lo que llamamos volumen del recipiente. La deducción mecánico-estadística y la discusión de sus limitaciones fueron hechas mucho tiempo después. En los siguientes párrafos demostraremos que, usando diferentes potenciales de interacción y a bajas densidades, la ecuación de estado que se obtiene como primera corrección tiene siempre la forma de la ecuación de vdW, es decir, ella constituye la primera corrección a la ecuación de estado del gas ideal.

## 2. Obtención de la ecuación de vdW por métodos estadísticos

### 2.1. Tomando como modelo de potencial entre moléculas un pozo cuadrado

Utilizando como modelo de potencial un pozo cuadrado, podemos obtener la ecuación de estado de vdW, de la siguiente forma. Nuevamente consideramos que la energía potencial de interacción de un gas,  $U$ , contiene únicamente términos de la forma  $u_{ik}$ , que dependen de la distancia relativa entre las partículas,  $r_{ij}$ .

La integral de configuración en este caso será [3]

$$Z_N = \int e^{-\sum_{ik} u_{ik}/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (4)$$

Pero cuando el átomo se encuentra dentro de la esfera de atracción, la interacción es  $u_{ik} = -\epsilon$ , y es cero si está fuera de la esfera de acción (ver la Fig. 1.)

Fijando las coordenadas del (N-1)-ésimo átomo e integrando, tenemos

$$Z_N = \left[ V - (N-1) \frac{4}{3} \pi \sigma^3 + e^{\epsilon/kT} \left( (N-1) \frac{4}{3} \pi (\sigma^3 - \lambda^3 \sigma^3) \right) \right] Z_{N-1}. \quad (5)$$

Y repitiendo el mismo procedimiento sucesivamente, obtenemos

$$Z_N = V^N [1 + (N-1) \delta/V] [1 + (N-2) \delta/V] \dots \times [1 + \delta/V], \quad (6)$$

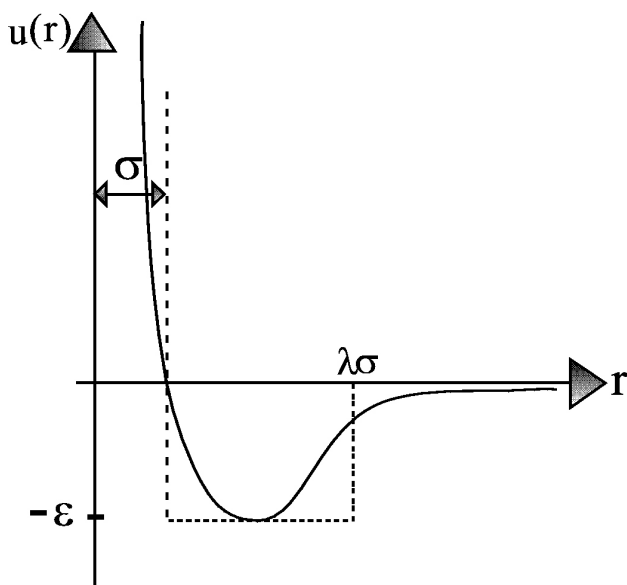


FIGURA 1. Potencial efectivo y un modelo de potencial de pozo cuadrado que representa la interacción molecular.

donde  $\delta$  es

$$\delta = \frac{4}{3} \pi (\lambda^3 - 1) \sigma^3 e^{\epsilon/kT} - \frac{4}{3} \pi \lambda^3 \sigma^3. \quad (7)$$

La función de partición canónica es

$$Q = (2\pi mkT)^{3N/2} V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)}. \quad (8)$$

Entonces, la energía libre de Helmholtz es

$$F = -KTN \left[ \ln (2\pi mkT)^{3/2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{N(N-1)\delta}{2V} \right]. \quad (9)$$

Con esta función hallamos la presión,

$$\frac{p}{KT} = \frac{p_0}{KT} - \frac{aN^2}{KT V^2}, \quad (10)$$

donde

$$a = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \epsilon (\lambda^3 - 1); \quad (11)$$

que es una ecuación de la forma de la ecuación de van der Waals, obtenida con un desarrollo directo de la integral de configuración, pero ahora considerando un pozo cuadrado. Como sabemos esta forma de trabajar es válida únicamente para sistemas muy diluidos y también sabemos que, en general, este potencial es útil para ciertos rangos de anchura del pozo de potencial [4].

### 2.2. Obtención de la ecuación de vdW a partir de un desarrollo del virial

Supongamos que nuestro sistema es tal que nunca aparecen tres o más moléculas interaccionando, y supongamos también que en todo instante no hay más interacción que la que se obtiene por interacción a pares. Entonces, utilizando la ecuación de estado del virial, en una primera aproximación, se usará sólo el término que contiene el segundo coeficiente del virial, por lo tanto

$$\frac{p}{KT} = \rho + B_2(T) \rho^2, \quad (12)$$

pero sabemos que el segundo coeficiente del virial, para potenciales pares considerándolos de forma genérica, es [3]

$$B_2(T) = -2\pi \int (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr. \quad (13)$$

Si consideramos un modelo para el potencial de interacción molecular atractivo y escrito de forma genérica como, (ver Fig. 2):

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^s & \text{si } r > \sigma \end{cases}, \quad (14)$$

con  $s > 3$ . Entonces, obtenemos

$$B_2(T) = +2\pi \frac{\sigma^3}{3} + 2\pi \frac{\epsilon}{KT} \frac{\sigma^3}{(3-s)}, \quad (15)$$

sustituyéndola en la Ec. (12) resulta

$$\frac{p}{KT} = \rho + \left\{ 2\pi \frac{\sigma^3}{3} + 2\pi \frac{\epsilon}{KT} \frac{\sigma^3}{(3-s)} \right\} \rho^2. \quad (16)$$

Sabemos que  $\rho = N/V$  y tomando la definiciones siguientes:

$$a = \frac{2\pi\epsilon\sigma^3 N^2}{(3-s)}, \quad (17)$$

$$b = \frac{2\pi\sigma^3 N}{3}, \quad (18)$$

tenemos que

$$p = \frac{NKT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}; \quad (19)$$

que es una ecuación de estado, exactamente de la misma forma que la ecuación de van der Waals, obtenida en este caso usando el desarrollo del virial. Note que el modelo de potencial usado es genérico y por lo tanto es apropiado para cualquier potencia inversa a la distancia de separación que va como  $r^{-s}$ , para  $s > 3$ . Por otro lado, mediante la teoría de ensamblés y considerando un sistema de referencia con una interacción dominante, se puede construir una teoría de perturbaciones, en la cual el término de referencia es el término dominante. Este desarrollo se mostrará a continuación y cuya justificación teórica se puede encontrar en la Ref. 5.

### 2.3. Teoría de perturbaciones

Tomando la integral de configuración de la siguiente forma [3, 5]:

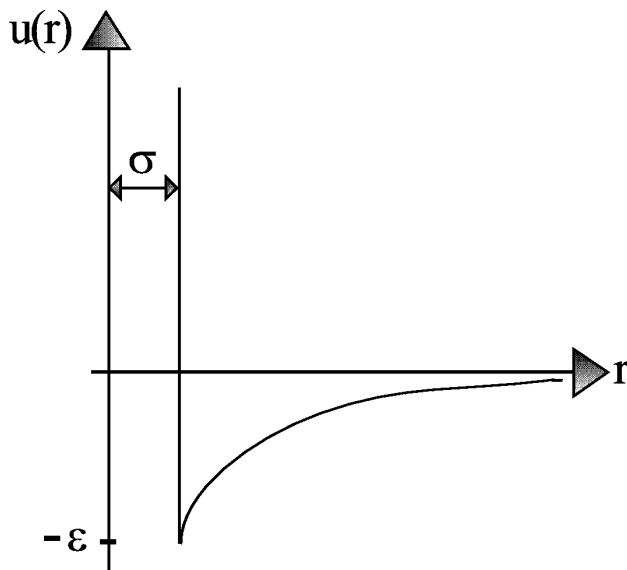


FIGURA 2. Modelo de potencial de interacción molecular de esfera dura mas un potencial atractivo  $r^{-s}$ .

$$Z_N = Z_N^{(0)} \langle \exp(-\beta U_1) \rangle_0, \quad (20)$$

y tomando como sistema de referencia a un fluido de esferas duras (HS). Además asumimos que el potencial  $U$  es aditivo a pares y es de la forma  $U(r) = U_{HS}(r) + U_1(r)$ , donde  $U_1(r)$  es el potencial perturbativo. Entonces, asumimos que  $\beta U_1$  es pequeño, así que podemos escribir,

$$\langle \exp(-\beta U_1) \rangle_0 \approx \exp(-\beta \langle U_1 \rangle_0). \quad (21)$$

Sabemos que el promedio del potencial perturbativo con respecto al de esferas duras es

$$\langle U_1 \rangle_0 = \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^\infty u_1(r) g_{HS}(r) 4\pi r^2 dr; \quad (22)$$

la función de distribución radial de esfera dura  $g_{HS}(r)$  se toma como [5]

$$g_{HS}(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}. \quad (23)$$

Usando  $g_{HS}(r)$ , tenemos

$$\langle U_N^{(1)} \rangle_0 = 2\pi \rho^2 V \int_\sigma^\infty u_1(r) r^2 dr \quad (24)$$

$$= -aN\rho, \quad (25)$$

donde hemos usado la definición

$$a = -2\pi \int_\sigma^\infty u_1(r) r^2 dr. \quad (26)$$

El signo menos en la definición de  $a$  tiene que ser incluido para hacer que sea un número positivo.

Ahora, la integral de configuración es

$$Z_N = Z_N^{(0)} e^{\beta a \rho N}, \quad (27)$$

y, por definición,

$$\frac{p}{KT} = \left( \frac{\partial \ln Z_N^{(0)}}{\partial V} \right)_{N,T} - \frac{a\rho^2}{KT}, \quad (28)$$

$$\frac{p}{KT} = \frac{p^{(0)}}{KT} - \frac{a\rho^2}{KT}, \quad (29)$$

donde  $p^{(0)}$  es la presión del sistema no perturbado.

La aproximación final es asumir que la integral de configuración de esfera dura es un volumen efectivo  $V_{ef}^N$ , el cual es determinado considerando que el volumen disponible para una molécula en el fluido tiene un volumen excluido  $4\pi\sigma^3/3$ , por cada molécula del sistema. Sin embargo, tenemos que

dividir esta cantidad por 2, ya que sólo la mitad del efecto puede ser asignado para una molécula dada. Por lo tanto  $V_{ef} = V - 2\pi N\sigma^3/3$ , entonces

$$Z_N^{(0)} = (V - Nb)^N, \quad b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}. \quad (30)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación de la presión, obtenemos la ecuación de van der Waals,

$$\frac{p}{KT} = \frac{\rho}{1 - b\rho} - \frac{a\rho^2}{KT}. \quad (31)$$

Aquí las constantes  $a$  y  $b$  están dadas en términos del potencial intermolecular.

### 3. Propiedades de la ecuación de vdW

A pesar de que se hacen ciertas aproximaciones para obtener la ecuación de vdW el resultado final, es decir, la ecuación de estado es muy interesante, ya que a pesar de ser una primera corrección a la ecuación de estado del gas ideal, las isothermas ya no son tan simples y predicen un comportamiento, ciertamente, muy distinto al de un gas ideal, en esta sección analizaremos algunos de las propiedades de dicha ecuación.

Escribamos la ecuación de vdW como

$$pV^3 - V^2(pb + RT) + aV - ab = 0, \quad (32)$$

se puede observar que esta expresión es un polinomio de grado tres en el volumen, es decir, una ecuación cúbica para  $V$ . Se sabe que una ecuación cúbica sólo tiene tres raíces, estas tres raíces o son números reales o bien una es real y las otras dos son números complejos. Como obviamente, en física las raíces complejas no tienen ningún significado, las desecharemos. Así que, escogido un valor de  $T$ , para cada valor de  $p$  tendremos o bien tres raíces o bien una raíz real. Además, van der Waals encontró que a medida que la temperatura  $T$  se acerca a un valor, que llamaremos  $T_c$ , las tres raíces tienden a fusionarse en una sola y arriba de esta temperatura la ecuación sólo tiene una raíz real para cualquier valor de  $p$ , de hecho predice isothermas del tipo de un gas ideal.

#### 3.1. Valores críticos

El punto crítico para las variables  $p$ ,  $V$  y  $T$  que satisfacen la ecuación de vdW, se obtienen, de las condiciones

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0, \quad (33)$$

ya que tanto la pendiente como la curva de la isoterma son cero en dicho punto. De la ecuación de vdW,

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (34)$$

obtenemos que dichas condiciones se satisfacen cuando,

$$V_c = 3b, \quad (35)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad (36)$$

que sustituidos de nuevo en la ecuación de  $p$  conducen al resultado

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (37)$$

Nótese también que dichos parámetros críticos satisfacen la relación

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3ab}{8a} \cdot \left(\frac{1}{b}\right) = \frac{3}{8}. \quad (38)$$

El valor de  $Z_c$  para el gas de van der Waals es 0.375 y puede compararse con los valores obtenidos experimentalmente para varios fluidos, donde  $Z_c \in (0.23, 0.308)$ , el cual siempre es menor que el valor obtenido por la ecuación de estado de vdW. Este resultado muestra que vdW cualitativamente es correcta, pero no cuantitativamente.

#### 3.2. Ecuación reducida

Se puede hallar una ecuación reducida de vdW definiendo las variables reducidas

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \phi = \frac{V}{V_c}, \quad \theta = \frac{T}{T_c}. \quad (39)$$

Al sustituir éstas en la ecuación de van der Waals, e introduciendo los valores encontrados de  $p_c$ ,  $T_c$  y  $V_c$ , obtenemos

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2} \quad (40)$$

ó,

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\theta. \quad (41)$$

Esta ecuación ya no presenta a las constantes  $a$  y  $b$  explícitamente, se llama ecuación de estado reducida de vdW. Ella ejemplifica un caso particular de la ley de estados correspondientes. Esto implica que todas aquellas sustancias con los mismos valores de  $\pi$ ,  $\phi$  y  $\theta$  deben comportarse de manera similar, lo cual es aproximadamente cierto en muchos sistemas reales.

#### 3.3. Coeficientes de expansión volumétrica y de compresibilidad isotérmica de un gas de vdW

Estas cantidades son fácilmente medibles. La expansión volumétrica  $\beta$  representa el cambio en el volumen  $dV$  cuando la temperatura se cambia una  $dT$ , por unidad de volumen  $1/V$ , manteniendo la presión constante. La compresibilidad isotérmica  $\kappa$  representa el cambio en el volumen  $dV$  cuando la presión se cambia una  $dp$ , por unidad de volumen  $1/V$ , manteniendo la temperatura constante. Como a todo incremento en la presión corresponde una disminución en el volumen y viceversa, se multiplica por un signo menos para tener una cantidad positiva.

Usando la forma polinómica:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0, \quad (42)$$

el diferencial es

$$(3V^2p - 2pbV - 2RTV + a)dV + (V^3 - bV^2) dp - RV^2dT = 0. \quad (43)$$

Entonces, para presión constante

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RV^2}{3V^2p - 2pbV - 2RTV + a}; \quad (44)$$

para temperatura constante,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{bV^2 - V^3}{3V^2p - 2pbV - 2RTV + a}. \quad (45)$$

De aquí podemos obtener

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \text{y} \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (46)$$

entonces,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RV}{(3V - 2b)Vp - 2RTV + a}. \quad (47)$$

Sustituyendo la presión

$$p = \frac{RTV^2 - a(V - b)}{(V - b)V^2}, \quad (48)$$

obtenemos la expresión para la expansión volumétrica:

$$\beta = \frac{RV^2(V - b)}{RTV^3 - 2a(V - b)^2}. \quad (49)$$

Ahora,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V^2 - bV}{3pV^2 - 2Vbp + 2VRT + a}, \quad (50)$$

sustituyendo  $p$ , tenemos la expresión para la compresibilidad isotérmica,

$$\kappa = \frac{V^2(V - b)^2}{RTV^3 - 2a(V - b)^2}. \quad (51)$$

### 3.4. Energía interna de un gas de vdW

Para encontrar la energía interna usamos un resultado que se obtiene a partir de la ecuación fundamental de la termodinámica para un sistema hidrostático, la cual se expresa como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2}, \quad (52)$$

entonces,

$$U = -\frac{a}{V} + \varphi(T), \quad (53)$$

y como para cualquier gas la energía interna en el límite de presión nula (o  $V$  infinitamente grande), ella debe coincidir con la de los gases ideales, entonces,

$$U = cT - \frac{a}{V}. \quad (54)$$

### 3.5. Capacidades caloríficas de un gas de vdW

El calor específico a volumen constante  $C_V$ , describe cuánta energía tenemos que suministrar a un cuerpo, manteniendo  $V$  constante, para variar su temperatura una  $dT$ . El calor específico a presión constante  $C_p$ , describe cuánta energía tenemos que suministrar a un cuerpo, manteniendo  $p$  constante, para variar su temperatura una  $dT$ .

Como ya conocemos la energía interna, utilizamos la siguiente expresión para encontrar la relación entre las capacidades caloríficas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -(C_p - C_V) \frac{\kappa}{\beta} + pV\kappa. \quad (55)$$

Utilizando la Ec. (54),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (56)$$

por lo tanto,

$$0 = -(C_p - C_V) \frac{\kappa}{\beta} + pV\kappa, \quad (57)$$

y sustituyendo  $\beta$  y  $\kappa$ , obtenemos,

$$C_p - C_V = \frac{V^3R^2T - aVR(V - b)}{RTV^3 - 2a(V - b)}. \quad (58)$$

### 3.6. Ecuación de la adiábica para un fluido de vdW

Para hallar la ecuación de la adiábica de un gas que obedece la ecuación de van der Waals, podemos partir de la relación de la primera ley de la termodinámica escrita como

$$dQ = C_p dT - (C_p - C_V) \frac{\kappa}{\beta} dp, \quad (59)$$

para un proceso adiábico  $dQ = 0$ , entonces,

$$C_p dT = (C_p - C_V) \frac{\kappa}{\beta} dp. \quad (60)$$

Utilizando las expresiones para  $\beta$  y  $\kappa$ , se tiene,

$$\frac{\kappa}{\beta} = \frac{(V - b)}{R}, \quad (61)$$

entonces,

$$C_p dT = (C_p - C_V) \frac{(V - b)}{R} dp, \quad (62)$$

como  $C_p/C_V = \gamma = \text{cte.}$ ,

$$RdT = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) (V - b) dp. \quad (63)$$

De la expresión de la presión,

$$R = \frac{(pV^2 + a)(V - b)}{V^2T}, \quad (64)$$

entonces,

$$\frac{(pV^2 + a)(V - b)}{V^2T} dT = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) (V - b) dp, \quad (65)$$

$$\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{V^2}{pV^2 + a} dp. \quad (66)$$

Integrando, tenemos

$$\ln T = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \ln(pV^2 + a) + \text{cte.} \quad (67)$$

entonces,

$$T(pV^2 + a)^{-(1-\frac{1}{\gamma})} = Kte, \quad (68)$$

Sustituyendo  $T$  de la expresión de presión,

$$\frac{(pV^2 + a)(V - b)}{V^2R} (pV^2 + a)^{-1} (pV^2 + a)^{1/\gamma} = \text{constante}, \quad (69)$$

por lo tanto,

$$\frac{(V - b)}{V^2R} (pV^2 + a)^{1/\gamma} = \text{constante}, \quad (70)$$

que es la ecuación de la adiábata para un gas de vdW. Note que hay una diferencia importante respecto a la expresión obtenida para un gas ideal. Note además, que, si  $a$  y  $b$  son cero, se recupera el resultado para el gas ideal.

### 3.7. Potencial químico de un fluido tipo vdW

El potencial químico para la ecuación reducida de van der Waals es:

$$\mu(\phi) = -\frac{6}{\phi} - \frac{8\theta}{3} \left[ \ln\left(\phi - \frac{1}{3}\right) - \frac{\phi}{\left(\phi - \frac{1}{3}\right)} \right]. \quad (71)$$

### 3.8. Región heterogénea en el diagrama de fases del gas de vdW

Vamos a analizar la familia de isothermas que predice la ecuación vdW para temperaturas menores a la  $T_C$ .

Es importante señalar que la concordancia entre las isothermas deducidas a partir de la ecuación de van der Waals y las obtenidas experimentalmente no es completa. En la región donde coexisten la fase líquido y gas, las primeras muestran forma de gasa, en tanto que las segundas son planas. Esto fue

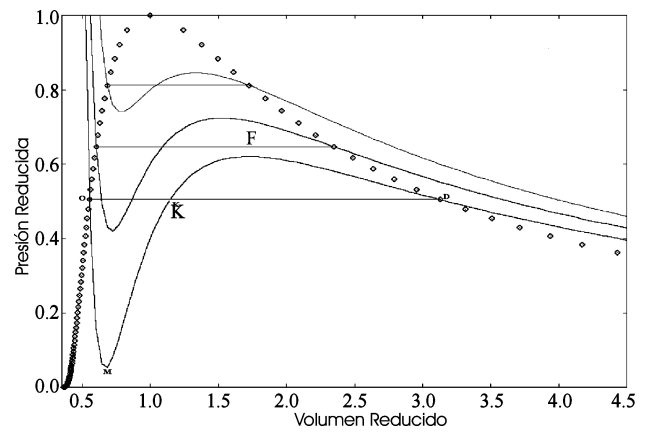


FIGURA 3. Isothermas de la ecuación de van der Waals.

observado por el gran físico escocés J. C. Maxwell, en 1874, quien inmediatamente propuso una forma de resolver el problema. Haciendo notar que la porción M y F (ver Fig. 3), de una isoterma teórica corresponde a una región donde un aumento en el volumen va acompañado por un aumento en la presión y esto es imposible, ya que la compresibilidad es negativa en esa porción y por tanto el sistema es inestable. Dicha porción no puede corresponder a estados físicamente realizables. Usando criterios de estabilidad termodinámica mostró que para obtener la curva experimental había que sustituir la porción señalada por una línea horizontal y esa línea debe ser precisamente aquella que divida a la gasa en dos áreas iguales entre sí, esto es, el área OMK es igual al área KFD. Esta construcción se conoce como la regla del área de Maxwell:

$$T \oint ds = \oint du + \oint pdv. \quad (72)$$

Como

$$\oint ds = 0; \quad \oint du = 0, \quad (73)$$

por lo tanto

$$\oint pdv = 0. \quad (74)$$

Los puntos F y D indican el límite de los estados metaestables en la isoterma de van der Waals, ellos pertenecen a toda una familia de puntos, una pareja de ellos por cada isoterma que termina en el punto crítico y que determina una curva en el plano p-V.

Es posible obtener el sistema de ecuaciones (implícito) que determinan la posición de la isoterma real. En efecto, mediante variables reducidas y llamando  $\phi_1$  y  $\phi_2$  a los volúmenes reducidos correspondientes a los puntos extremos donde  $\phi_2 > \phi_1$ , tenemos

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} \pi d\phi = \int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{8\theta d\phi}{3\phi - 1} - 3 \int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{d\phi}{\phi^2}, \quad (75)$$

$$= \frac{8}{3}\theta \ln \frac{3\phi_2 - 1}{3\phi_1 - 1} + 3 \left[ \frac{1}{\phi_2} - \frac{1}{\phi_1} \right], \quad (76)$$

y por lo tanto,

$$\frac{8}{3}\theta \ln \frac{3\phi_2 - 1}{3\phi_1 - 1} + 3 \left[ \frac{1}{\phi_2} - \frac{1}{\phi_1} \right] = \pi (\phi_2 - \phi_1). \quad (77)$$

Además  $(\pi\phi_1)$  y  $(\pi\phi_2)$  están sobre la isoterma metaestable, por lo cual

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi_1 - 1} - \frac{3}{\phi_1^2} = \pi = \frac{8\theta}{3\phi_2 - 1} - \frac{3}{\phi_2^2}; \quad (78)$$

que puede usarse para calcular  $\pi$ ,  $\phi_1$  y  $\phi_2$ .

Los límites de los estados metaestables también pueden calcularse, pues corresponden a los puntos E y C para los cuales,

$$\left( \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \right)_\theta = 0 = \frac{-24\theta}{(3\phi - 1)^2} + \frac{6}{\phi^3}, \quad (79)$$

de donde resulta que

$$4\theta = \frac{(3\phi - 1)^2}{\phi^3}. \quad (80)$$

Al sustituir esto en la ecuación reducida,

$$\pi = \frac{6\phi - 2}{\phi^3} - \frac{3}{\phi^2}, \quad (81)$$

y, finalmente,

$$\pi = \frac{3\phi - 2}{\phi^3}, \quad (82)$$

que es la ecuación de la curva que separa los estados metaestables de los inestables.

### 3.9. Curva de inversión: efecto Joule-Kelvin

El método utilizado por Joule y Thomson consiste en observar el cambio en la temperatura de un gas cuando éste pasa, adiabáticamente, por una diferencia de presiones constante, a través de una válvula [6, 7].

A lo largo de dos secciones, de un ducto cualquiera, conectadas entre sí por una válvula (Fig. 4), se establece un flujo estacionario con un gas. Este flujo se condiciona de modo que la presión  $p_i$  a la izquierda de la válvula sea mayor que la presión  $p_f$  a la derecha, ambas manteniéndose constantes. Entonces, si una masa de gas ocupa un volumen inicial  $V_i$  al pasar a la región de menor presión, donde ocupará un volumen  $V_f$ , realiza un trabajo  $W$  dado por

$$W = \int_{V_i}^0 p_i dV + \int_0^{V_f} p_f dV = p_f V_f - p_i V_i, \quad (83)$$

ya que  $W = W_{ad}$ , pues  $d'Q = 0$  para todo el proceso. Entonces, según la primera ley de la termodinámica, tendremos que

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i, \quad (84)$$

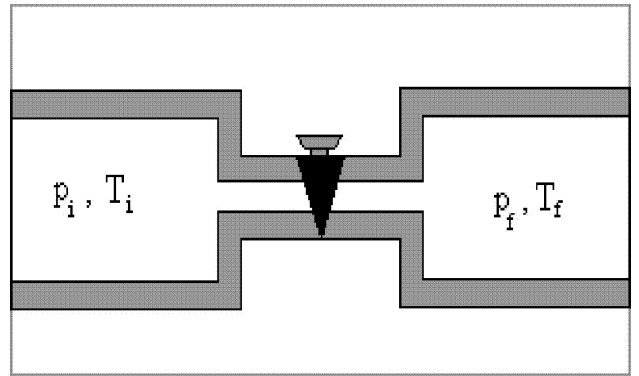


FIGURA 4. Ducto dividido en dos secciones, conectadas entre sí por una válvula.

o sea que

$$H_i = H_f, \quad (85)$$

es decir, el proceso es isentálpico. Se puede afirmar que el flujo de gas de la región de alta presión a la de baja presión no es reversible obviamente, pero en cada una de las secciones existe el equilibrio térmico.

Para este proceso adiabático, la variación de la temperatura con la presión está dada por

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad (86)$$

donde  $\mu_J$  es el llamado coeficiente de Joule-Kelvin que tiene una representación geométrica bien definida. Si consideramos  $T_f$  como la variable dependiente y variando  $p_i, T_i$  y  $p_f$  se pueden obtener una serie de puntos que representados en un diagrama  $T, p$  están unidos por una curva, la isentálpica del proceso (ver Fig. 5).

Las isentálpicas determinadas en este experimento, como lo establece claramente la Ec. (85), representan a un proceso

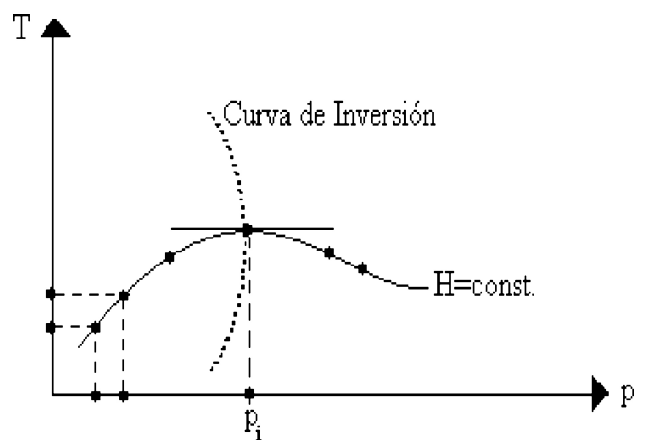


FIGURA 5. Curva isentálpica para un fluido de vdW.

no a un estado de equilibrio. En efecto, para una pareja de valores de  $p_i$  y  $T_i$ , la ecuación  $h(p_i, T_i) = h(T_f, p_f) = \text{cte.}$ , implica que para cada valor de esa constante,  $T_f = T_f(p_f)$ .

En general, podemos escribir que

$$T_f = T_f(p_i, T_i, p_f) \quad (87)$$

puede ser igual, mayor o menor que  $T_i$  y la pendiente a la curva en cada uno de estos puntos es precisamente  $\mu_J$ . Al lugar geométrico de los puntos para los cuales  $\mu_J = 0$  se le llama curva de inversión. La región a la izquierda de esta curva corresponde a procesos donde  $\mu_J > 0$ ; a la disminución de la presión corresponde un aumento en la temperatura y, por tanto, un calentamiento.

Es conveniente expresar  $\mu_J$  en términos de las variables de estado, a fin de calcular la ecuación de la curva de inversión. Para ello partimos de la ecuación para la entalpía,

$$dH = TdS + Vdp. \quad (88)$$

Por otra parte, de la llamada segunda ecuación TdS, o sea,

$$TdS = C_p dT - TV\beta dp, \quad (89)$$

obtenemos,

$$dH = C_p dT + V(1 - T\beta)dp; \quad (90)$$

por tanto,

$$\mu_J = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{C_p} (T\beta - 1). \quad (91)$$

Para un punto de inversión  $\mu_J = 0$ , lo cual implica que

$$T_i = \frac{1}{\beta}. \quad (92)$$

También para un gas ideal  $\mu_J = 0$ . Esto es físicamente consistente, pues un gas ideal no licúa. Además  $H = H(T)$  para este sistema.

Para un gas de van der Waals,

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}, \quad (93)$$

entonces,

$$\mu_J = \frac{V}{C_p} \left\{ \frac{RT(V-b)}{V \left( RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2 \right)} - 1 \right\}. \quad (94)$$

La temperatura de inversión está dada por la condición  $\mu_J = 0$ , por lo que,

$$-bRT_i + \frac{2a}{V^2} (V^2 - 2bV + b^2) = 0, \quad (95)$$

y tomando en cuenta que  $V > b$ ,

$$bRT_i \cong 2a - \frac{4ab}{V}, \quad (96)$$

o bien

$$T_i \cong \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{2b}{V} \right). \quad (97)$$

Véase que  $T_i \neq 0$ , debido a que el gas de van der Waals parte de un gas ideal para  $a \neq 0, b \neq 0$ .

Puesto que  $\mu_J = 0$  siempre que  $\beta T = 1$ , esta condición sustituida en la ecuación de estado, determina la curva de inversión. Si partimos de la forma reducida de la ecuación de estado, es decir, obtenemos el siguiente resultado para un gas de van der Waals,

$$\pi = \frac{8\theta}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2}, \quad (98)$$

por tanto,

$$0 = \frac{8d\theta_\pi}{3\phi - 1} - \frac{24\theta d\phi_\pi}{(3\phi - 1)^2} + \frac{6}{\phi^3} d\phi_\pi, \quad (99)$$

$$0 = \frac{4d\theta_\pi}{3\phi - 1} - \frac{12\theta\phi^3 - 3(3\phi - 1)^2}{\phi^3(3\phi - 1)^2} d\phi_\pi, \quad (100)$$

entonces,

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right)_\pi = \frac{4\phi^3(3\phi - 1)}{12\theta\phi^3 - 3(3\phi - 1)^2}. \quad (101)$$

En función de las variables reducidas, la condición para que  $\mu_J = 0$  será

$$\theta \left( \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right)_\pi = \phi, \quad (102)$$

luego tendremos que

$$\frac{4\phi^3(3\phi - 1)}{12\theta\phi^3 - 3(3\phi - 1)^2} - \phi = 0, \quad (103)$$

o bien

$$\theta = \frac{3}{4\phi^2} (3\phi - 1)^2. \quad ((10.21))$$

En función del volumen reducido, esta ecuación nos da la temperatura para la que un gas de van der Waals tiene una  $\mu_J = 0$ .

Al sustituir este resultado en la ecuación de estado, obtenemos

$$\pi = \frac{9}{\phi^2} (2\phi - 1), \quad ((10.22))$$

que es la ecuación de la curva de inversión (Fig. 5).



### 4. Curva de coexistencia

Las isothermas que satisfacen la ecuación vdW están ilustradas en la Fig. 6. Si escogemos una temperatura constante, vemos que si recorremos la isoterma de derecha a izquierda, pasamos primero por una porción de ella que describe el gas en la cual si  $V$  disminuye,  $p$  aumenta hasta llegar a un punto donde comienza la porción plana. Allí, si estuviésemos en el laboratorio veríamos que aparecen gotas (fase líquida) y que a medida que disminuimos el volumen, la presión permanece constante.

Tres aspectos importantes de la gráfica que deben hacerse notar son:

- a) A medida que la temperatura aumenta, la región de la coexistencia disminuye hasta llegar a la temperatura crítica  $T_c$ , donde la condensación ocurre súbitamente. A esta curva se le llama la isoterma crítica y al punto donde el volumen del gas es igual al del líquido, punto crítico.
- b) Arriba de  $T_c$  no hay condensación, esto es, físicamente no podemos distinguir entre las dos fases gas y líquido.
- c) La curva punteada, que une todos los puntos en los extremos de las porciones horizontales y pasa por el punto crítico, se conoce como la curva de coexistencia.

Las condiciones de equilibrio entre dos fases son:

- Al igual que para cuerpos cualesquiera que se encuentran en equilibrio, deben ser iguales las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  de ambas fases:

$$T_1 = T_2. \tag{104}$$

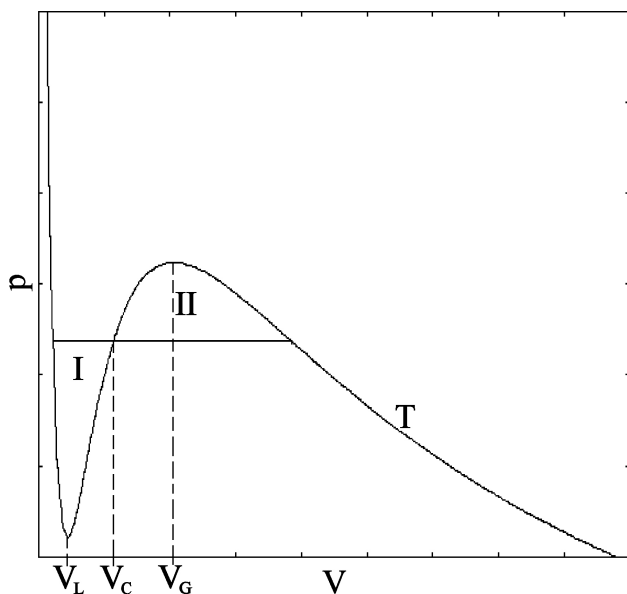


FIGURA 6. Diagrama p-V para calcular la curva de coexistencia usando un método gráfico-numérico.

- Debe cumplirse la condición de la igualdad de las presiones en las dos fases:

$$p_1 = p_2, \tag{105}$$

puesto que las fuerzas con que cada fase actúa sobre la otra en su superficie de contacto deben ser iguales y opuestas.

- Además, se debe satisfacerse la condición de igualdad de los potenciales químicos de las dos fases:

$$\mu_1 = \mu_2. \tag{106}$$

Entonces, dos fases no pueden encontrarse en equilibrio entre sí para una presión y una temperatura cualesquiera, al contrario, al dar una de estas cantidades determina el valor de la otra.

El objetivo de la teoría de líquidos es entender cualitativamente el diagrama de fases y reproducirlo cuantitativamente. En particular, se quiere relacionar las propiedades termodinámicas, la estabilidad, y la estructura de un líquido al tamaño y forma de una molécula y a la fuerza entre las moléculas.

#### 4.1. Transición de fases de un fluido de vdW

A continuación explicaremos brevemente los métodos utilizados para obtener la curva de coexistencia. Los métodos utilizan la presión reducida  $p_r$ , el volumen reducido  $V_r$  y la temperatura reducida  $T_r$ , definidas anteriormente.

##### 4.1.1. Método numérico-gráfico

En un diagrama  $PV$  se detectan los valores máximos y mínimos de la presión y sus volúmenes correspondientes para cada isoterma. Se toma el valor medio de estos volúmenes, se hace mediante un programa de computadora (ver la Fig. 6) y se obtiene

$$V_C = \frac{V_A + V_B}{2}; \tag{107}$$

a este volumen le corresponde una presión de condensación  $p(V_C)$ . Después se encuentran los valores de los volúmenes  $V_L$  y  $V_G$  los cuales, obviamente satisfacen

$$p(V_C) = p(V_A) = p(V_B). \tag{108}$$

Estos volúmenes no necesariamente nos dan el mismo potencial químico, así que lo que se hace es que mediante un programa de cálculo y partiendo de la presión  $p(V_C)$  se va disminuyendo de forma sistemática hasta lograr que el potencial químico  $V_L$  y el  $V_G$  sean el mismo, es decir comprobamos que

$$\mu(V_{rL}) = \mu(V_{rG}). \tag{109}$$

Si en esos puntos los potenciales químicos son distintos, se repite el procedimiento señalado hasta que se cumpla la

igualdad de potenciales químicos. Cuando logramos las igualdades correspondientes se guardan los volúmenes correspondientes en un archivo de datos y se grafican; obtenemos una curva de coexistencia mostrada en la Fig. 7, (ver Ref. 8 para un programa explícito de cálculo). Este método es más simple y directo ya que no requiere calcular numéricamente ninguna integral y sólo requiere un algoritmo numérico eficiente para localizar los máximos y mínimos por cada isoterma y luego realizar un proceso de igualación de los potenciales químicos. La precisión usada fue de  $10^{-4}$ , ya que nuestro graficador no es capaz de distinguir más cifras significativas. Como se aprecia en la Fig. 7, la comparación con la curva obtenida por otros autores es excelente.

Este método fue usado, también, para obtener la curva de coexistencia de fases para otros sistemas con ecuación de estado expresada de forma analítica, por ejemplo, la ecuación de J.J. Nicolás *et al.* [11] para un fluido cuyo potencial de interacción es el potencial de Lennard Jones y las curvas obtenidas coinciden con las reportadas por otros autores y quienes usaron otros métodos [12]. Debido a que el fluido Lennard-Jones es prácticamente una referencia universal, podemos afirmar que este método es muy recomendable para el cálculo de las curvas de coexistencia.

#### 4.1.2. Método numérico

Llamamos método numérico a una forma de resolver el problema de la construcción de la curva de coexistencia, partiendo de las condiciones de que a una misma temperatura se deben satisfacer la igualdad en los potenciales químicos y las presiones, para obtener los correspondientes volúmenes de gas y de líquido, es decir, se forma un sistema de ecuaciones no lineales con dos incógnitas, el cual se resuelve numéricamente, la solución numérica, a diferencia del método gráfico-numérico, es mucho más complicado, ya que en este caso se aplican criterios de ajuste de mínimos cuadrados para garantizar el cumplimiento de las igualdades y se encuentran las correlaciones entre los valores calculados; con ello se deter-

minan el número de iteraciones necesarias, sin usar directamente la geometría de las isothermas. Este método es el comúnmente usado y debido a lo sofisticado de sus criterios es el más seguro [8, 12]. Sin embargo, los resultados coinciden con el método anterior como se muestra en la Fig. 8. Los comentarios a los resultados obtenidos son los mismos a los discutidos en el método anterior.

#### 4.1.3. Método Analítico

El método de aproximantes de Padé puede ser usado para deducir una forma analítica para la curva de coexistencia de la ecuación de vdW [10, 13].

La construcción de áreas iguales de Maxwell da una integral involucrando la presión  $P$  y un parámetro  $p$  el cual es una función de la temperatura  $T$ ,

$$\int_{v_1}^{v_2} (P - p) dv = 0, \quad (110)$$

donde  $P$  está dado por una ecuación aproximada de estado, la cual, con toda generalidad, se supone que es de la forma  $N(V, T)/M(V, T)$ . Los límites de integración están dados por las raíces de la ecuación polinomial

$$N - pM = 0. \quad (111)$$

Este polinomio puede ser expandido en series de Taylor sobre el volumen crítico y la expansión truncada para obtener una ecuación cúbica,

$$f(V - V_C) = aV^3 + bV^2 + cV + d = 0, \quad (112)$$

donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son funciones del parámetro  $p$  y temperatura  $T$ . Las tres raíces de esta ecuación rendirán tres valores,  $V_1 < V_2 < V_3$ , donde  $V_1$  y  $V_3$  son usados como los límites de integración.

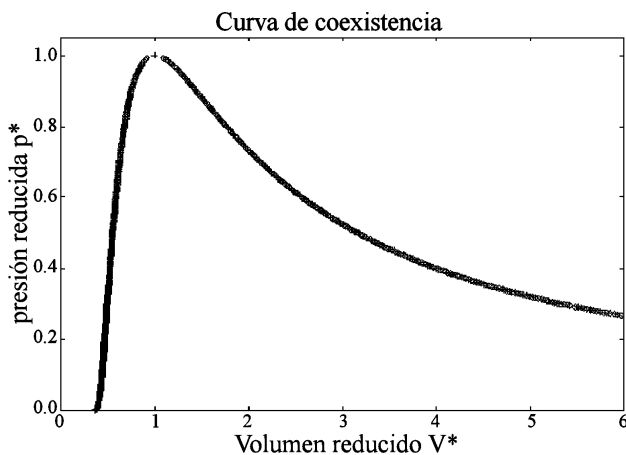


FIGURA 7. Comparación entre la curva de coexistencia encontrada por H. Gould *et al.* [9] y la obtenida por el método gráfico-numérico.

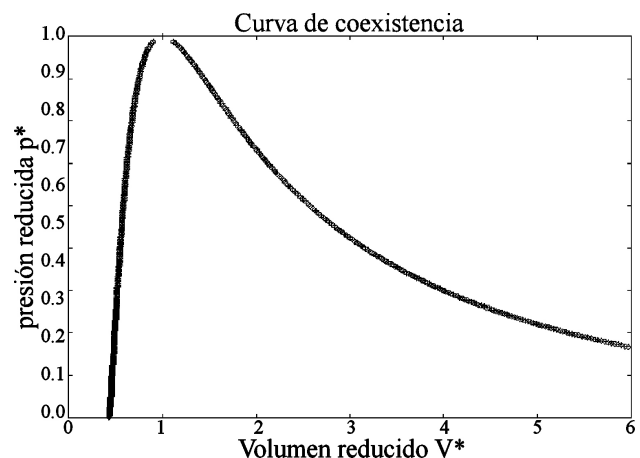


FIGURA 8. Comparación entre la curva de coexistencia encontrada por H. Gould *et al.* [9] y la obtenida por el método numérico.

Tomemos la ecuación de estado de van der Waals reducida y rescribiéndola como

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}, \quad (113)$$

donde  $P_r$  es la presión reducida definida por  $P/P_c$ ,  $V_r$  es el volumen reducido definido por  $V/V_c$  y  $T_r$  es la temperatura reducida definida por  $T/T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$  son la presión, volumen y temperatura crítica, respectivamente.

Sustituyendo  $P_r$  en la integral de la Ec. (110) e integrando se tiene

$$\frac{3}{V_3} - \frac{3}{V_1} + p(V_1 - V_3) + \frac{8T_r \left( \frac{3V_3 - 1}{3V_1 - 1} \right)}{3} = 0, \quad (114)$$

donde  $V_1(p, T_r)$  y  $V_3(p, T_r)$  son dos soluciones reales de la siguiente ecuación:

$$\frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} - p = 0. \quad (115)$$

Manipulando la Ec. (115) obtenemos,

$$-3pV_r^3 + (8T_r + p)V_r^2 - 9V_r + 3 = 0. \quad (116)$$

Ésta es una ecuación cúbica, la cual puede ser resuelta exactamente. Las raíces  $V_1$  y  $V_3$  de la Ec. (116) están dadas por

$$V_1 = 2r \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\theta}{3}\right) - q, \quad (117)$$

$$V_3 = -2r \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - q, \quad (118)$$

donde,

$$q = \frac{p + 8T_r}{9p}, \quad (119)$$

$$r = -\sqrt[2]{\left|\frac{1}{p} - q^2\right|}, \quad (120)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{q^3 - \frac{1}{2p}(3q - 1)}{r^3}\right). \quad (121)$$

Sustituyendo en la Ec. (114) da una ecuación de la forma

$$f(T_r, p) = 0. \quad (122)$$

Para resolver la Ec. (122) adoptamos la iteración de Newton-Raphson,

$$p_{n+1} = p_n - \frac{f(T_r, p_n)}{\frac{d}{dp}f(T_r, p_n)}, \quad (123)$$

para generar una solución aproximada de  $p(T_r)$  que satisfaga la Ec. (122). El procedimiento es complicado por el hecho de que la conjetura inicial de  $p_0(T_r)$  necesita caer en la región metaestable y no puede ser igual a cero o bien  $f(T_r, p_n)$  llega a ser complejo o indefinido.

La forma del resultado puede ser simplificada obteniendo la aproximación de Padé de la función alrededor de un punto apropiado [10]. Este Padé es entonces reinsertado en la iteración de Newton-Raphson, y el proceso es repetido hasta el grado deseado de ajuste. Encontramos que un aproximante de Padé [3,3] de  $p_5(T_r)$  satisface la Ec. (122) con un error menor que 0.1 % en el intervalo de  $T_r$  de 0.6 a 1. Se obtuvo

$$p = 1 + \frac{-4(1 - T_r) + 6.93722(1 - T_r)^2 - 3.69493(1 - T_r)^3}{1 - 0.534299(1 - T_r) + 0.0493559(1 - T_r)^2 + 0.022095(1 - T_r)^3}. \quad (124)$$

La Ec. (124) da la curva de presión de vapor para un fluido de acuerdo a la ecuación de estado de van der Waals.

Para obtener la curva de coexistencia  $P_r$  como una función de  $V_r$ , la Ec. (124) puede ser substituida en la Ec. (115) de estado reducida de van der Waals, obteniendo una ecuación relacionando las variables  $T_r$  y  $V_r$ :

$$1 + \frac{-4(1 - T_r) + 6.93722(1 - T_r)^2 - 3.69493(1 - T_r)^3}{1 - 0.534299(1 - T_r) + 0.0493559(1 - T_r)^2 + 0.022095(1 - T_r)^3} + \frac{3}{V_r^2} - \frac{8T_r}{V_r - 1} = 0. \quad (125)$$

Manipulando la Ec. (125) obtenemos una ecuación de cuarto grado para  $T_r$  de la forma

$$aT_r^4 + bT_r^3 + cT_r^2 + dT_r + e = 0, \quad (126)$$

donde los coeficientes son todos función de  $V_r$ . Esta ecuación puede ser resuelta exactamente, usando las formas de Cardano [14]. Sin embargo, es mucho más simple resolver una ecuación cúbica, así que expandemos en serie de Taylor la Ec. (126) alrededor de  $T_r = 1$  y se reduce a una ecuación cúbica, de la siguiente forma:

$$aT_r^3 + bT_r^2 + cT_r + d = 0, \quad (127)$$

donde,

$$a = -0.0699868 + 0.20996V_r + 4.10835V_r^2 + 11.6341V_r^3, \quad (128)$$

$$b = 0.366312 - 1.09894V_r - 0.0179807V_r^2 + 12.7716V_r^3, \quad (129)$$

$$c = 1.16979 - 3.50937V_r + 5.45872V_r^2 - 5.00376V_r^3, \quad (130)$$

$$d = 1.7015 - 5.10449V_r - 0.046255V_r^2 + 0.698659V_r^3. \quad (131)$$

Al solucionar la ecuación cúbica (127), obtenemos la temperatura reducida como función del volumen reducido.

Podemos eliminar la variable de la temperatura del lado derecho de la ecuación de estado de van der Waals, de tal modo que obtenemos una expresión para  $P_r$  como una función sólo de  $V_r$ . Sustituyendo en la ecuación de estado de van der Waals produce la curva de coexistencia  $P_r - V_r$ :

$$V_r < 1 \quad P_r = \frac{8 \left[ 2r \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\theta}{3}\right) - q \right]}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}, \quad (132)$$

$$V_r > 1 \quad P_r = \frac{8 \left[ -2r \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - q \right]}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}, \quad (133)$$

donde

$$q = \frac{b}{3a}, \quad (134)$$

$$r = -\sqrt[2]{\left| \frac{3ac - b^2}{9a^2} \right|}, \quad (135)$$

$$\theta = \arccos \left( \frac{\frac{b^3}{27a^2} - \frac{bc}{6a^2} + \frac{d}{2a}}{r^3} \right), \quad (136)$$

y donde los coeficientes  $a, b, c$  y  $d$  están dados por las Ecs. (128)-(131).

La aproximación de Padé de la Ec. (132) ó (133) puede ser usada para obtener una forma analítica más simple de la curva de coexistencia. La ecuación de la curva de coexistencia obtenida usando paroximantes de de Padé es

$$P_r = 1 + \frac{0.001379 (V_r - 1) - 1.00741 (V_r - 1)^2 - 0.177423 (V_r - 1)^3}{1 + 2.00364 (V_r - 1) - 1.25664 (V_r - 1)^2 - 0.175987 (V_r - 1)^3}. \quad (137)$$

Utilizando la Ec. (137) se obtiene la curva de coexistencia de fases mostrada en la Fig. 9, donde podemos observar que esta forma analítica reproduce la mayor parte de la curva de coexistencia obtenida por otros métodos y por otros autores [9].

## 5. Conclusiones

Obtuvimos la ecuación de van der Waals por diferentes métodos de mecánica estadística, primero tomando como potencial de interacción molecular un pozo cuadrado, luego realizando un estudio sobre la teoría virial y para un fluido real obtuvimos la ecuación de estado mediante la teoría de perturbaciones.

En estos desarrollos también obtuvimos algunas de sus propiedades termodinámicas como la energía libre de Helmholtz. Hicimos un estudio de las propiedades de la ecuación de estado de van der Waals, obteniendo los puntos críticos, la ecuación reducida, coeficiente de compresibilidad isotérmica y de expansión volumétrica, el potencial químico, el coeficiente de inversión, la ecuación de la adiabática y estudiamos

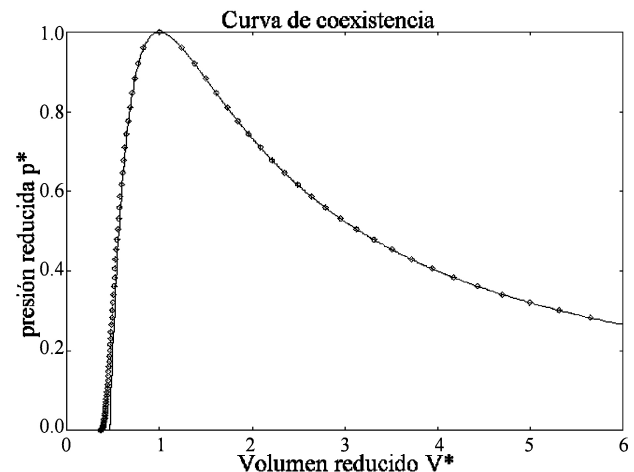


FIGURA 9. Comparación entre la curva de coexistencia encontrada por H. Gould *et al.* [9] y la obtenida por el método analítico.

que es una transición de fases y así determinamos el diagrama de fases gas-líquido para un fluido de van der Waals por diferentes métodos. El método numérico-gráfico en el cual

tomamos la presión de condensación inicial, como la presión del punto medio entre el máximo y el mínimo de la isoterma e íbamos disminuyendo esta presión hasta obtener que los puntos que iban formando la curva de coexistencia tuvieran el mismo potencial químico para una temperatura dada es bueno, tanto que se aplicó a un fluido Lennard-Jones y se obtuvo la curva de coexistencia reportada por Nicolás *et al.*, [11]. También obtuvimos la curva de coexistencia utilizando un método numérico que no considera la geometría de la isoterma, pero es bastante complicado y da los mismos resultados que el gráfico-numérico. Finalmente, el método analítico

con aproximantes de Padé nos permite obtener una expresión analítica que describe casi toda la curva de coexistencia de un fluido de vdW. Este trabajo podrá ser útil en los cursos introductorios de termodinámica.

## Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por CONACyT proyectos 41889-F y por VIEP-BUAP proyecto 7/I/EXC/05. Se agradecen los valiosos comentarios y la motivación de A. Salazar.

- 
1. L. García Colin Scherer, *Temas selectos de física estadística 1* (Ed. El Colegio Nacional, México DF. 2002) 173.
  2. J. de Boer, *Physica A* **31** (1973) 1.
  3. D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (University Science Books, California, USA 2000).
  4. A. Vassiliev, *Introduction a la physique statistique*, (Editorial MIR, Moscú 1985).
  5. Tomás Boublík, *Perturbation Theory, Equations of State for fluids and Fluid Mixtures*, J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White Jr. (Editors) (International Union of Pure and Applied Chemistry, USA 2000) 127.
  6. L. García Colin Scherer, *Introducción a la Termodinámica clásica* (Editorial Trillas 1995).
  7. Mark W. Zemansky, Richard H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, seventh edition (McGraw-Hill International Editions 1997).
  8. El código de los programas para obtener las curvas de coexistencia por los diferentes métodos está escrito en FORTRAN y puede ser obtenido contactando a Beatriz Bonilla (e-mail: est084@cfm.buap.mx).
  9. H. Gould, L. Spornick, J. Tobochnik, *Thermal and Statistical Physics Simulations*, The consortium for Upper-Level software (John Willey & Sons, INC. New York 2002).
  10. P.R. Graves-Morris, *Padé Aproximants, Lectures delivered at a summer scholl held at the University of Kent*, (The Institute of Physics London and Bristol, Londo UK 1972).
  11. J.J. Nicolás, K. E. Gubbins, W. B. Streettand, D.T. Tildesley, *Molecular Physics* **37** (1979) 1429.
  12. B. Bonilla-Capilla, *Ecuaciones de Estado de un Fluido Simple* (Tesis, FCFM-BUAP, 2004, no publicada).
  13. M. Legault, L. Blum, *Fluid phase Equilibria*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **91** (1993) 55.
  14. I. Bronshtein, K. Semendiaev, *Manual de Matemáticas para ingenieros y estudiantes* (Editorial MIR, Moscú 1971).
  15. J.M. Kincaid, B. Tooker, G. Stell, *Fluid phase Equilibria*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **60** (1990) 239.