

Figura 1: Diagrama de fases sólido ( $s$ ), líquido ( $l$ ), y gas ( $g$ ).  $(T_c, p_c)$  es el punto crítico;  $(T_t, p_t)$  el punto triple.

## - GASES REALES - ECUACIÓN DE VAN DER WAALS -

### 1. Gases reales

Es un hecho experimental que todo gas se comporta (en ausencia de reacciones químicas) en excelente aproximación como un gas ideal a temperaturas y volúmenes lo suficientemente grandes y presiones suficientemente bajas. A medida que decrece la temperatura y/o el volumen se observan desviaciones cada vez más significantes del comportamiento ideal

$$pV = nRT .$$

Eventualmente el gas condensa y se observan cambios abruptos en propiedades macroscópicas como el volumen molar, la capacidad calorífica etc. En proceso de condensación el gas pierde calor, y asociado a ello hay una discontinuidad en la entropía.

Esquemáticamente para un fluido simple (como el agua) la situación se describe mediante el diagrama de fases en el plano  $(T, p)$  (Figura 1).

Se observa que la transición gas  $\rightsquigarrow$  líquido no es necesariamente abrupta (i.e. no está asociada a cambios discontinuos), ya que podemos pasar de un estado a otro evitando la línea de coexistencia de ambas fases. Está claro entonces que es difícil distinguir precisamente ambos estados.

En general se ha intentado describir el comportamiento de un gas como “corrección al comportamiento ideal”, proponiendo un desarrollo en serie

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

en potencias de  $(1/v)$ . Los coeficientes de esta expansión llamada *virial* son a-priori funciones de las tres variables. En la práctica, se verifica que la dependencia en  $v$  y  $p$  es despreciable, por lo menos en zonas idóneas, y se propone que los coeficientes  $B, C, D, \dots$  son funciones de  $T$  solamente. Dada la expansión virial, se obtienen de las leyes termodinámicas expansiones similares para las demás funciones termodinámicas. Si bien la expansión virial es en principio exacta y sistemática, pudiéndose obtener a partir

de la mecánica estadística, no es fácil trabajar con ella. Se han propuesto entonces un sin número de expresiones cerradas

$$\mathcal{F}(p, v, T) = 0$$

que pretenden describir el comportamiento de los gases. Estas ecuaciones de estado (más precisamente ecuaciones de estado mecánicas) son generalmente empíricas, obteniéndose ajustando parámetros a partir de datos experimentales.

## 2. Ecuación de van der Waals

La más famosa de estas ecuaciones de estado es la propuesta por van der Waals en 1873:

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

donde  $a$  y  $b$  son constantes positivas características del fluido. Esta ecuación de estado tiene las virtudes de:

- ser simple
- dar una descripción cuantitativamente adecuada de los gases lejos del punto crítico
- poseer una racionalización intuitiva simple a partir de un modelo atómico.
- ofrecer la primera descripción cualitativa adecuada de la transición gas/liquido.

La constante  $b$  tiene en cuenta que las partículas del gas no son masas puntuales, sino que tienen un volumen  $b/N_A$ , de tal modo que el volumen efectivo de un mol de gas es  $v - b$ . La constante  $a$  está relacionada con las interacciones entre las partículas. Una partícula de gas interactúa con todas las demás. Reescribiendo (1)

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

se hace el siguiente razonamiento. Si una partícula está alejada de los bordes, las fuerzas debidas a la interacción serán homogéneas e isotrópicas y se anularán en muy buena aproximación. Sin embargo, para partículas vecinas a un borde habrá una fuerza de cohesión neta que será proporcional al número de pares de partículas por volumen, y disminuirá la presión. Este razonamiento se puede matematizar y estudiar en el ámbito de la mecánica estadística.

## 3. Análisis de las isotermas de (1)

Las isotermas son las curvas en el plano  $(p, v)$  determinadas por (1) a  $T > 0$  constante. Si bien la función  $v \mapsto p$  dada por (2) es monovaluada, no sucede necesariamente lo mismo con  $p \mapsto v$ , ya que la ecuación que determina el volumen molar

$$(3) \quad pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0$$

es cúbica.

El discriminante de (3) se anula si:

$$(4) \quad p = p_c := \frac{a}{27b^2}, \quad T = T_c := \frac{8a}{27Rb};$$

y en tal caso (3) tiene una solución triple real y positiva

$$v_c = 3b .$$

Si  $T \geq T_c$ , hay un única solución real,  $v(p; T)$  y es positiva. Además,  $v \mapsto p(v; T)$  es *decreciente*.

Si  $0 < T < T_c$ ,  $v \mapsto p(v; T)$  tiene un mínimo local a la izquierda de un máximo local y estos son los únicos puntos críticos. El mínimo tiene un valor que crece con  $T$  y es negativo por debajo de una cierta temperatura  $T_o > 0$  y positivo por arriba de  $T_o$ . Para valores de  $p$  entre los valores mínimo y máximo hay exactamente tres raíces de la ec. (3).

La isoterma crítica tiene un punto de inflexión  $(p_c, v_c)$  con:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (v_c; T_c) = 0 , \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T (v_c; T_c) = 0 .$$

Se obtienen así las isothermas de la Figura 2, que fueron graficadas usando variables adimensionales reducidas.

En términos de las variables adimensionales (llamadas reducidas)

$$\theta := T/T_c , \quad \pi := p/P - c , \quad \xi := v/v_c ,$$

la ec. de van der Waals es<sup>1</sup>

$$(\pi + 3\xi^{-2})(3\xi - 1) = 8\theta , \quad \xi > 1/3 .$$

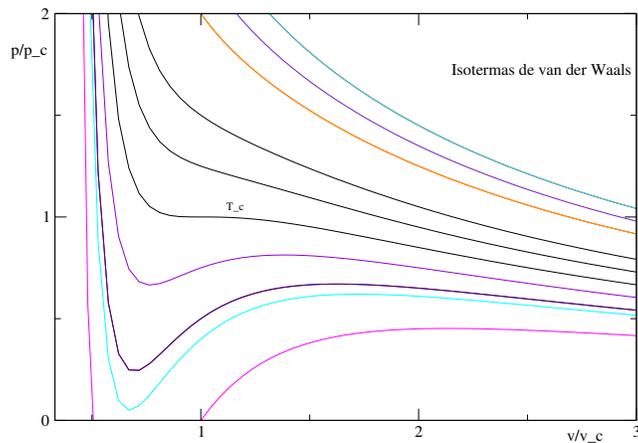


Figura 2: Isothermas de van der Waals

#### 4. Regularización termodinámica - Ley de áreas

Recordemos uno de los criterios fundamentales de estabilidad termodinámica:

<sup>1</sup>Cuando  $\theta < 27/32$ , la presión reducida es negativa en cierto intervalo especificado en el apéndice.

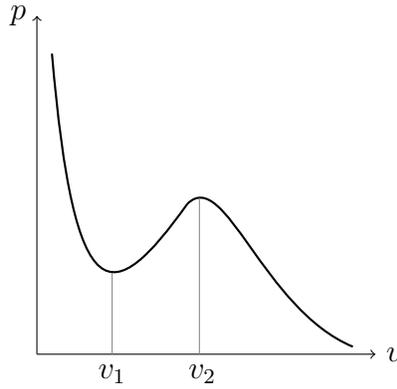


Figura 3: Isotherma (distorsionada) para  $T < T_c$

A temperatura constante,  $F$  es una función convexa de  $V$ .

Ya que  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ , esto es equivalente a

$$(5) \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq 0 \quad \text{i.e. , } \kappa_T \geq 0 .$$

Observamos que para  $T \geq T_c$  no hay problemas puesto que en este caso  $v \mapsto p(v; T)$  es decreciente y (5) se satisface. Entonces,

$$f(v; T) = - \int p(v; T) dv + \alpha(T) , \quad T \geq T_c$$

es convexa en  $v$  y nada se interpone a interpretarla como la energía libre molar de Helmholtz del sistema.

La cosa cambia por debajo de  $T_c$ . La isoterma típica es la de la Figura 3. En el intervalo  $(v_1, v_2)$ ,  $p$  crece con  $v$  y no se cumple (5). La primitiva de  $-p(v, T)$  para  $T$  constante

$$\phi_T(v) := - \int p(v; T) dv$$

se grafica esquemáticamente en la Figura 4 para  $T < T_c$ .

$\phi_T$  es cóncava en los intervalos  $(0, v_1]$  y  $[v_2, \infty)$  pero cóncava en  $(v_1, v_2)$ .  $\phi_T$  no puede ser entonces la energía libre de Helmholtz (molar) del sistema. Esto es reconocido inmediatamente después de la publicación del trabajo de van der Waals (presumiblemente no en estos términos). Es así como en 1874, Maxwell propone su construcción de "áreas iguales" para paliar la inestabilidad y obtener una regularización de la termodinámica de la ecuación de van der Waals. La propuesta es la siguiente (ver Figura 5).

Partiendo de un estado  $A$  gaseoso, si comprimimos isotéricamente llegaremos, siguiendo la isoterma de van der Waals, a un punto de condensación  $O$ . El proceso de condensación isotérmico procede a presión constante  $p_o$  hasta que el fluido se encuentra en el estado líquido correspondiente a  $O'$ . La subsiguiente compresión isotérmica sigue la isoterma de

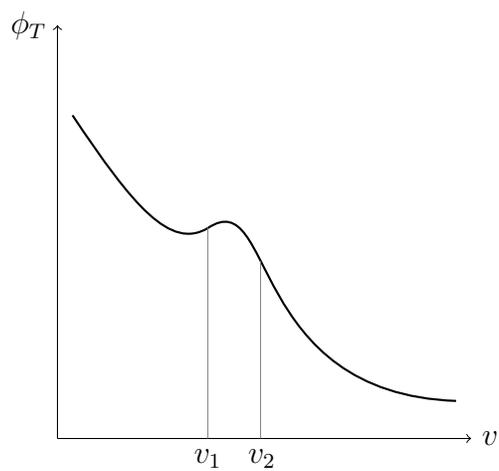


Figura 4:  $\phi_T$  para  $T < T_c$

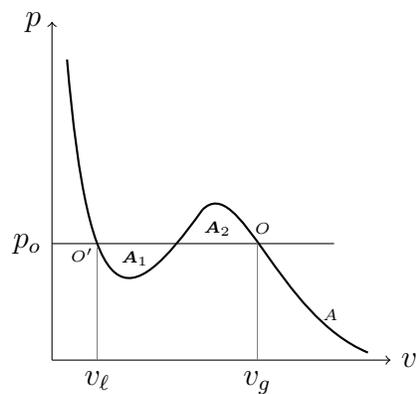


Figura 5: Ley de áreas iguales

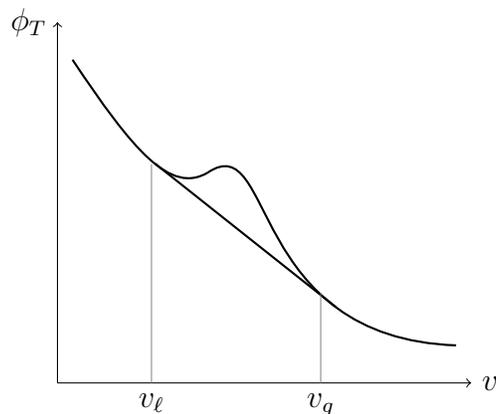


Figura 6: Envelope de  $\phi_T$

van der Waals. El punto  $O$  (o lo que es lo mismo  $O'$ ) se determina por la siguiente "ley de las áreas iguales":

$$A_1 = A_2 .$$

Está claro que esto determina unívocamente los puntos  $v_\ell$  y  $v_g$  correspondientes al volumen molar del líquido y del gas respectivamente, así como a  $p_o$ .

Veamos como surge esto del análisis de  $\phi_T$ . La idea es aceptar a  $\phi_T$  como energía libre de Helmholtz lejos del intervalo  $(v_1, v_2)$  y "corregir" en este intervalo de tal modo que la función resultante sea convexa en  $v$ . Ahora bien, matemáticamente este problema admite una única solución.

Si  $h$  es una función con valores reales definida sobre un intervalo  $I$  de la recta real, existe una única función convexa  $\tilde{h}$  definida sobre  $I$  tal que si  $k$  definida sobre  $I$  es convexa y  $k \leq h$ , entonces  $k \leq \tilde{h}$ .

En otras palabras,  $\tilde{h}$  el *envelope convexo* de  $h$  es la mayor función convexa menor que  $h$ . Esta función se obtiene via la doble transformación de Legendre:

$$\tilde{h}(x) = h^{**}(x) \quad , \quad h^*(y) = \sup_{x \in I} \{xy - h(x)\} .$$

En nuestro caso, el envelope convexo de  $\phi_T$  es muy fácil de obtener. Puesto que  $\phi_T(\cdot)$  es decreciente y convexa fuera de  $(v_1, v_2)$ ; existe una única recta que no corta a  $\phi_T$  y es tangente a  $\phi_T$  en exactamente dos puntos (ver Figura 6).

Esta recta está determinada por las ecuaciones :

$$\phi_T'(v_\ell)(v - v_\ell) + \phi_T(v_\ell) ;$$

$$\phi_T'(v_g)(v - v_g) + \phi_T(v_g) .$$

Por lo tanto,

$$(6) \quad \begin{aligned} \phi_T'(v_\ell) &= \phi_T'(v_g) \\ \phi_T'(v_\ell) &= \frac{\phi_T(v_\ell) - \phi_T(v_g)}{v_\ell - v_g} \end{aligned}$$

que determinan  $v_\ell$ ,  $v_g$  y  $\phi_T(v_g)$  univocamente. El envelope convexo de  $\phi_T$  es entonces igual a  $\phi_T$  fuera del intervalo  $(v_\ell, v_g)$ , y a la recta dentro de este intervalo.

Ahora, para  $T < T_c$ ,

$$f(v; T) = \begin{cases} \phi_T(v) + \alpha(T), & \text{si } v \leq v_\ell \text{ o } v \geq v_g \\ p(v_g, T)(v - v_g) + f(v_g, T), & \text{si } v_\ell < v < v_g \end{cases}$$

es convexa en  $v$ . Diferenciando  $f$  con respecto a  $v$  se obtiene la presión

$$p(v, T) = \begin{cases} \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, & \text{si } v \leq v_\ell(T) \text{ o } v \geq v_g(T) \\ p(v_g(T)) = p(v_\ell(T)), & \text{si } v_\ell(T) \leq v \leq v_g(T) \end{cases}$$

donde hemos definido

$$v_{\ell(g)}(T) := \begin{cases} 0, & \text{si } T \geq T_c \\ v_{\ell(g)}, & \text{si } T < T_c \end{cases} .$$

Para  $T < T_c$  esta isoterma regularizada se grafica cualitativamente en la Figura 7.

Veamos, por último, como sale la ley de áreas iguales. Con  $p_o = -\phi'_T(v_\ell) = -\phi'_T(v_g)$ ,

$$\begin{aligned} A_1 &= p_o(v' - v_\ell) - \int_{v_\ell}^{v'} p(v; T) dv ; \\ A_2 &= \int_{v'}^{v_g} p(v; T) dv - p_o(v_g - v') ; \\ A_2 - A_1 &= \int_{v_\ell}^{v_g} p(v; T) dv - p_o(v_g - v_\ell) \\ &= -\phi_T(v_g) + \phi_T(v_\ell) - p_o(v_g - v_\ell) \stackrel{(6)}{=} 0 . \end{aligned}$$

El diagrama de fases en  $(p, T)$  tiene el aspecto de la Figura 1, pero sin la línea de coexistencia sólido/líquido.

## 5. “Discontinuidad” en el volumen

Supongamos que tenemos un fluido de van der Waals con  $(p, T)$  sobre la línea de coexistencia. Habrá entonces una fracción molar  $x_g$  de gas y una fracción molar  $x_\ell = 1 - x_g$  de líquido. El volumen molar total  $v$  se escribe como combinación convexa de  $v_\ell$  y  $v_g$  con las fracciones molares  $x_\ell = N_\ell/(N_\ell + N_g)$ ,  $x_g = N_g/(N_\ell + N_g)$  donde  $N_{\ell(g)}$  es la cantidad de moles en fase  $\ell$ , resp.  $g$  (ver la Figura 7)

$$v = v_\ell x_\ell + v_g x_g ; \quad x_\ell = \frac{\beta}{\alpha + \beta}, \quad v_g = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} ;$$

luego

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}, \quad x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell},$$

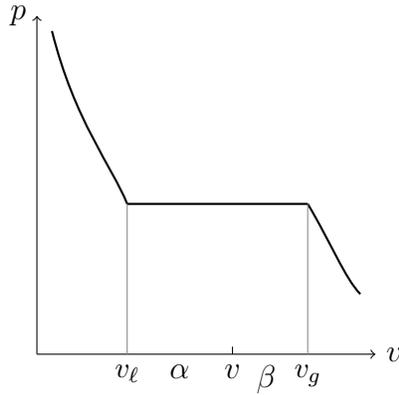


Figura 7: Isoterma ( $T < T_c$ ) regularizada y ley de la palanca

y

$$\frac{x_g}{x_\ell} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{v_g - v}{v - v_\ell}$$

o sea que el cociente de las fracciones molares es inversamente proporcional al cociente de las distancias de  $v$  a los extremos correspondientes (ver Figura 7). Dado entonces  $v$  –el volumen molar total de la mezcla de fases coexistentes– podemos calcular  $x_\ell$  y  $x_g$ .

## 6. Calor latente

Veamos como se comporta la entropía en la condensación de acuerdo a la ecuación de van der Waals. Por la relación de Maxwell para la energía libre de Helmholtz

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v ;$$

luego, con referencia a la Figura 5,

$$\Delta s = s_{o'} - s_o = \int_o^{o'} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = R \ln \left(\frac{v_\ell - b}{v_g - b}\right)$$

y esto es negativo en correspondencia con la idea de que “el estado gaseoso es mas desordenado que el liquido”.

El calor latente (calor de condensación) es entonces

$$T\Delta s = RT \ln \left(\frac{v_\ell - b}{v_g - b}\right) = RT \ln \left(\frac{p - av_g^{-2}}{p - av_\ell^{-2}}\right)$$

y en el proceso de condensación el sistema pierde calor.

### Apéndice: Precisiones y demostraciones

La ecuación cúbica (3) en el volumen molar  $v$  en su forma canónica<sup>2</sup> es

$$(v - 3b)^3 + P(v - 3b) + Q = 0 ,$$

<sup>2</sup>Una ec. cúbica  $\alpha x^3 + \beta x^2 + \gamma x + \delta = 0$  con  $\alpha \neq 0$  puede llevarse a una forma canónica

$$y^3 + Py + Q = 0$$

$$P = \frac{3ap - (bp + RT)^2}{9p^2}, \quad Q = -\frac{(bp + RT)^3}{27p^3} + \frac{(bp + RT)a}{6p^2} - \frac{ab}{2p}.$$

Si  $P = Q = 0$ , la ec. tiene una raíz triple

$$v_c = 3b.$$

De  $P = Q = 0$  se obtiene (sin pena ni gloria) que  $T$  y  $p$  deben tener sus valores críticos (4). En términos de las variables reducidas  $\pi$ ,  $\xi$ ,  $\theta$  la ec. de van der Waals es

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

La presión ( $\pi$ ) como función del volumen ( $\xi$ ) y la temperatura ( $\theta$ ) es:

$$\pi(\xi, \theta) = \frac{8\theta}{3\xi - 1} - \frac{3}{\xi^2}, \quad \xi > 1/3, \quad \theta > 0.$$

Tenemos

$$\pi_\xi = \frac{6}{\xi^3(3\xi - 1)^2} g_\theta(\xi),$$

donde

$$g_\theta(\xi) := (3\xi - 1)^2 - 4\theta\xi^3$$

Claramente  $\pi_\xi$  tiene el mismo signo que  $g_\theta$ .

*LEMA 1:* (a) Si  $\theta_1 > \theta_2 > 0$  entonces  $g_{\theta_1}(\xi) < g_{\theta_2}(\xi)$  para todo  $\xi > 1/3$ . (b)  $g_1(\xi) = (\xi - 1)^2(1 - 4\xi) \leq -(\xi - 1)^2/3$ . (c) Si  $\theta > 1$ ,  $\pi_\xi(\xi, \theta) < 0$ .

*Demostración:* (a) es evidente. (b) es un cálculo inmediato. Para (c) observe que con (a) y (b)

$$\pi_\xi = \frac{6}{\xi^3(3\xi - 1)^2} g_\theta(\xi) < \frac{-2(\xi - 1)^2}{\xi^3(3\xi - 1)^2} \leq 0$$

con igualdad si y sólo si  $\xi = 1$ . Pero  $\pi_\xi(1, \theta) = 6(1 - \theta) < 0$  cuando  $\theta > 1$ . q.e.d.

De la expresión para  $g_1$  obtenemos que

$$\pi_\xi(\xi, 1) = \frac{6(\xi - 1)^2(1 - 4\xi)}{\xi^3(3\xi - 1)^2}$$

por medio de la transformación  $y := x + \frac{\beta}{3\alpha}$  donde

$$Q = \frac{\beta^3}{27\alpha^3} - \frac{\beta\gamma}{6\alpha^2} + \frac{\delta}{2\alpha}, \quad P = \frac{3\alpha\gamma - \beta^2}{9\alpha^2}.$$

La discriminante es  $D := Q^2 + P^3$  y se tiene:

- Una raíz real (y dos genuinamente complejas conjugadas) cuando  $D > 0$ .
- Tres raíces reales distintas cuando  $D < 0$ .
- Una raíz real triple ( $= -\frac{\beta}{3\alpha}$ ) cuando  $P = Q = 0$ .
- Dos raíces reales distintas (una simple y la otra doble) cuando  $P^3 = -Q^2 \neq 0$ .

lo que muestra que  $\pi_\xi(\cdot, 1)$  tiene un cero doble en el valor crítico  $\xi = 1$ , y entonces  $\pi_\xi(1, 1) = \pi_{\xi\xi}(1, 1) = 0$ .

**LEMA 2:** (a) Si  $\theta > 27/32$  entonces  $\pi(\xi, \theta) > 0$  para todo  $\xi > 1/3$ . (b) Si  $\theta \leq 27/32$ ,  $\pi(\cdot, \theta) < 0$  en el intervalo

$$(7) \quad \left( \frac{9 - \sqrt{81 - 96\theta}}{16\theta}, \frac{9 + \sqrt{81 - 96\theta}}{16\theta} \right);$$

se anula en los extremos<sup>3</sup> (un sólo punto cuando  $\theta = 27/32$ ); y es positivo fuera del intervalo cerrado. (c)  $\lim_{\xi \rightarrow (1/3)^+} \pi(\xi, \theta) = \infty$ ;  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \pi(\xi, \theta) = 0$ .

*Demostración:* Resuelva la ecuación cuadrática  $\pi(\xi, \theta) = 0$ . q.e.d.

Continuamos con el análisis de la función  $g_\theta$  para  $\theta < 1$ . Calculamos directamente

$$g_\theta(0) = 1, \quad g_\theta(1/3) = -4\theta/27 < 0, \quad g_\theta(1) = 4(1 - \theta) > 0.$$

Por el Teorema del Valor Intermedio (TVI) y la continuidad de  $g_\theta$ ,  $g_\theta$  tiene una raíz  $\xi_0$  en  $(0, 1/3)$  y una raíz  $\xi_1$  en el intervalo  $(1/3, 1)$ . Ya que tanto  $(0, 1/3) \ni \xi \mapsto (3\xi_1 - 1)^2$  como  $(0, \infty) \ni \xi \mapsto 4\theta\xi^3$  son funciones estrictamente crecientes, deducimos que  $\xi_0$  es el único cero de  $g_\theta$  en  $(0, 1/3)$ . No podemos decir lo mismo para  $\xi_1 \in (1/3, 1)$  por ahora.

Ya que  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} g_\theta(\xi) = -\infty$ , existe  $\xi_3$  con  $\xi_3 > 1$  y  $g_\theta(\xi_3) < 0$ . Nuevamente con el TVI, hay  $\xi_2 \in (1, \xi_3)$  tal que  $g_\theta(\xi_2) = 0$ . Ya que  $g_\theta$  es un polinomio de grado tres, hay a los sumo tres raíces. Esto completa la demostración del siguiente

**TEOREMA 1:**

1. Si  $\theta \geq 1$ , la función  $(1/3, \infty) \ni \xi \mapsto \pi_\xi(\xi, \theta)$  es negativa salvo en el punto  $\xi = \theta = 1$  donde se anula. La función  $(1/3, \infty) \ni \xi \mapsto \pi(\xi, \theta)$  es estrictamente decreciente.
2. Si  $\theta < 1$ , entonces
  - a)  $\pi_\xi$  tiene exactamente dos ceros distintos  $\xi_1$  y  $\xi_2$ ; se tiene  $(1/3) < \xi_1 < 1 < \xi_2$ . La función  $(1/3, \infty) \ni \xi \mapsto \pi_\xi(\xi, \theta)$  es negativa en los intervalos  $(1/3, \xi_1)$  y  $(\xi_2, \infty)$ ; mientras que es positiva en el intervalo  $(\xi_1, \xi_2)$ .
  - b) La función  $(1/3, \infty) \ni \xi \mapsto \pi(\xi, \theta)$  es estrictamente decreciente en los intervalos  $(1/3, \xi_1)$  y  $(\xi_2, \infty)$ ; mientras que es estrictamente creciente en el intervalo  $(\xi_1, \xi_2)$ .
  - c) Si  $\theta > 27/32$ ,  $\pi(\xi, \theta) > 0$ . Cuando  $\theta \leq 27/32$ ,  $\pi(\cdot, \theta)$  es negativo en el intervalo (7) anulándose en los extremos del intervalo.
  - d) La ecuación (3) tiene tres raíces distintas  $v_1, v_2, v_3$  todas mayores a  $b$  cuando  $p$  cumple<sup>4</sup>

$$\max\{p_c\pi(\xi_1, \theta), 0\} < p < p_c\pi(\xi_2, \theta),$$

y sólo una raíz fuera de este intervalo. Se tiene

$$v_1 < \xi_1 v_c < v_2 < \xi_2 v_c < v_3.$$

<sup>3</sup> $9 - \sqrt{81 - 96\theta} > 0$  en este caso así que el extremo izq. es positivo.

<sup>4</sup> $\pi(\xi_1, \theta) \leq 0$  si y sólo si  $\theta \leq 27/32$ .