



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

79

Teoría y Avance de la Ley de los Estados Correspondientes.

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

Miguel Angel Alcalá Landeta

15



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE: ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ.
VOCAL: ANTONIO REYES CHUMACERO.
SECRETARIO: SILVIA BELLO DE VILLARREAL.
1er. SUPLENTE: SILVIA TEJADA DE ORTA.
2do. SUPLENTE: ENRIQUE GIL FLORES.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

F A C U L T A D D E Q U I M I C A

SUSTENTANTE:

M I G U E L A N G E L A L C A L A L A N D E T A

ASESOR DEL TEMA:

A N T O N I O R E Y E S C H U M A C E R O

Al morir el día
esta la pequeña
que en tu falda sueña
entre lloro y lloro
hincada en el coto.
y en tal horario
es tan absorto
pensar el rosario
que entre rezo y rezo
suspira un bostezo

A Marcelina

El campo te recibe
al despertar el alba
premiendo sus tomos
gritando salvas,
y tu le despiertas
con canticos dulces
tocando a tu paso
las purpuras malbas

A Eulalia Lopez
cuyos restos yacen en algun
lugar de España

INDICE

	PAG.
PROLOGO	1
INTRODUCCION	4
LOS CONCEPTOS MECANICOS Y SUS MODIFICACIONES	14
ASPECTO MECANICO DE LA TEORIA CINETICA DE LOS GASES	18
ENFOQUE ESTADISTICO	21
LEYES DE DISTRIBUCION ESTADISTICAS	23
DISTRIBUCION DE MAXWELL-BOLTZMAN	25
VAN DER WAALS	37
ECUACION DE VAN DER WAALS	40
EL VIRIAL	50
OTRAS ECUACIONES DE ESTADO	61
ALGUNOS AJUSTES A LA LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES	87
CONTRIBUCION DE PITZER	92
AVANCES EN EL CALCULO DEL VIRIAL	123
CONCLUSIONES	133
APENDICE A	
APENDICE B	
BIBLIOGRAFIA	

P R O L O G O .

Es un hecho claro en la historia de la ciencia, el anhelo del intelecto humano el enmarcar con parámetros lógicos el comportamiento del universo físico circundante, y así hemos visto desde los albores del pensamiento científico el afán de poder entender y predecir los -- que hemos dado por llamar fenómenos.

La esencia de esta persecución de la predicción por medio de esa rama de la filosofía que denominamos lógica y el empleo de métodos analítico-sintéticos se debe en gran parte a la base griega de la civilización occidental y a su quizás terrible influencia en todas las diferentes civilizaciones existentes. Estos conceptos filosóficos planteados en la antigua Grecia dieron origen en gran parte a la formulación de las reglas que guiarían a la ciencia en los futuros milenios; desde las profundidades del pensamiento de los antiguos griegos guiados únicamente por el razonamiento, se cinceló los primeros axiomas (dignos de confianza) que servirían de pilar al mundo científico, así surge la matemática y su solidificación plástica en la Geometría de Euclides en la cual se empieza a desbordar el intelecto, bordando a partir de axiomas y postulados, una gama de conclusiones de elegancia y belleza donde la fantasía del espíritu hecha a volar hilando cada vez más, pero unida con la férrea tenaza implacable de la lógica, y si no podemos entender algo por ese camino trazado a sangre y fuego, luchamos por enmarcarlo, creando mientras tanto situaciones empíricas que vamos ajustando y acosando implacablemente, dando y creando evidencia para encadenarlas a nuestros axiomas; y aquello que es lejano a

nuestra capacidad actual y a los mandobles tecnológicos y deductivos, y al ver que el intelecto esta lejos de amordazarlos les conferimos el - caracter de divinos.

Desde el génesis de la filosofía se viene acumulando información variada y basta, se ha acumulado información que abarca desde los niveles materiales de las relaciones entre sus unidades cualquiera que éstas sean, que van dando lugar a los cambios de cualidad de su estructura material hasta los procesos místico-intelectuales formadores de - lo que llamamos espíritu; y estamos en espera de algún ente sintético capaz de poder integrar esa información y que pueda explicarnos en terminos lógicos el comportamiento humano, y nos inquieta el metabolismo celular al no poderlo axiomatizar, y luchamos por encuadrar el proceso psíquico a terminos comparables posibles de ser cuantificados y perfectamente predecibles, y se estudian los procesos psíquicos y se formulan teorías empíricas que se lucha por ajustarlas, y se estudian los fluidos corporales y sus interrelaciones físicas y se trata de predecir sus posibles consecuencias acudiendo una vez más a la única arma, el análisis científico. A los procesos intuitivos no les conferimos muchas veces un caracter adecuado y los tratamos con temor por nuestro desconocimiento de los procesos Físicoquímicos mentales. De los intentos por ajustar esas unidades materiales que dan por origen a formaciones fisicas que conocemos como átomos y moléculas para darles esa lógica y elegancia que posee la Geometría de Euclides y poder obtener de ellas por caminos aún desconocidos a partir de la deducción, se han ido buscando relaciones en un principio empíricas, y más tarde con un caracter cada vez más general.

Muy pocas leyes físicas poseen un carácter universal, como la ley de conservación de la energía (en sistemas cerrados) estas leyes y sus consecuencias son enteramente exactas, y no conocemos hasta ahora excepciones, ecuaciones como la de Clapeyron, son también aproximadas, la cual resulta ser justa solamente a presiones "suficientemente" pequeñas; al elevar la presión se observa una desviación de las leyes de los gases, como la de Boyle-Mariotte y Gay-lussac, que son requisitos directos de la ecuación de Clapeyron; intentos para ajustar este tipo de relaciones a leyes más generales fueron hechos a fines del siglo pasado y a principios de éste por Van Der Waalls, y con sus trabajos de las ecuaciones matemáticas describiendo el estado líquido y gaseoso de la materia, se hizo acreedor al premio nobel de Física en el año de 1910; de los orígenes y consecuencias de esto así como también de los avances de estas ecuaciones, sin pretender agotar la información intentaré hacer un breve resumen crítico.

INTRODUCCION.

Parece ser que en el siglo XVII, la alquimia junto con la fi losofia natural cedieron su lugar a las ciencias fisico químicas; y en 1642 aparece la obra de Joachin Jungfuis (1587-1657) " Disputas sobre - los principios de la materia", en la cual siguiendo plenamente con la corriente del pensamiento de su siglo termina con las siguientes palabras: "Solamente a base de observaciones concientes, circunspectas y per severantes, y no por medio de conjeturas, se pueden conocer los princi pios que se deben considerar como primarios para los cuerpos homogéneos". Empezaba la ciencia propiamente, y la corriente de pensadores e - investigadores tomaba nuevos cauces.

En 1661 sale a la luz el famoso libro de Robert Boyle "El quí mico escéptico" en el cuál determino los elementos químicos como ciertas substancias primitivas o simples, o absolutamente no mezcladas y, de hecho ésta la podemos considerar como la primera y casi moderna definición de elemento.

Boyle también da una de las primeras cuantificaciones de la - materia, al decir que el volúmen de un peso constante de gas varia inversamente con la presión ejercida sobre el mismo, si la temperatura - se mantiene constante, esto es:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

Habiéndose formulado criterios para la composición de la mate ria pasan a investigarse las relaciones de los efectos que esta produce sobre los sentidos, o bien, el conjunto de propiedades que se derivan de la masa, el espacio y el tiempo.

En el estudio del estado menos condensado de la materia (cla

ro está sin incluir los campos eléctrico y magnético descubiertos el - siglo pasado y el campo nuclear de éste siglo) en 1785 Jacques Charles científico francés, en base a observaciones que son del orden común, - como es el hecho de que los gases se expanden al aumentar la temperatura, fué el primero en medir cuantitativamente este hecho, y observó -- que para un peso constante de gas a igual presión, el volumen es proporcional a su temperatura. John Dalton, en Inglaterra, continuó estas investigaciones en 1801, y en 1802 Joseph Louis Gay-Lussac completó la - investigación y determinó la magnitud de la dilatación por grado centí grado. Encontró que todos los gases se dilatan en $1/273$ de su volumen a 0° C por cada grado de calentamiento sobre esta temperatura.

Actualmente se enuncia la ley que expresa la variación del volumen de un gas con la temperatura, llamada Ley de Charles y Gay-Lussac de la siguiente forma: Si la presión y el número de moléculas de una -- muestra gaseosa permanecen constantes, su volumen es proporcional a - la temperatura absoluta.

Unos 60 años después del descubrimiento de Charles, William - Thomson (Lord Kelvin) basandose en los 60 años de los crecientes conocimientos científicos acerca de la relación entre la temperatura y el calor, revisó la Ley de Charles y a partir de sus interpretaciones estableció la escala de temperaturas absolutas. Thomson, dedujo correctamente que debía haber un límite inferior al grado de frialdad al que podían llegar las cosas; en otras palabras, que debía existir un cero natural de temperatura, absoluto y universal. En sus términos más simples, podemos esbozar esto como sigue: Cuando los cuerpos están calientes -- ello significa que los átomos poseen mucha energía. Por lo que hoy sabemos, no existe límite superior universal para esa energía y, en consecu

encia, no existe límite superior universal de temperatura, en cambio - a medida que enfriamos los cuerpos, los átomos se mueven cada vez menos y vemos que ésto debe tender a un límite, al cero absoluto (0°K), donde los átomos poseen la energía mínima posible.

Por el año de 1805 Gay-Lussac realizaba toda una serie de experimentos con objeto de calcular el porcentaje en volumen del oxígeno del aire. Los experimentos consistían en mezclar un volumen conocido de hidrógeno con aire, haciendo explotar la mezcla y analizando después el gas remanente para ver si el oxígeno o el hidrógeno estaban presentes en exceso. Y con sorpresa encontró una relación muy sencilla, 1000 ml de oxígeno necesitaban 2000 ml de hidrógeno para formar agua, continuando sus experimentos para otras sustancias halló relaciones sencillas por ejemplo, que 1000 ml de cloruro de hidrógeno se combinan exactamente con 1000 ml de amoníaco, y que 1000 ml de monóxido de carbono lo hacen con 500 ml de oxígeno para formar 1000 ml de dióxido de carbono. - Basandose en estas observaciones formuló la ley de los volúmenes de combinación: Los volúmenes de los gases que reaccionan entre sí o que se producen en una reacción química, están en relación de números pequeños enteros.

Una ley empírica tan simple como esta requería una interpretación teórica sencilla, y en 1811, Amadeo Avogadro, profesor de Física de la universidad de Turín (Italia), propuso una hipótesis para explicarla.

La hipótesis de Avogadro fue que igual número de moléculas están contenidas en volúmenes gaseosos iguales, bajo las mismas condiciones. Esta hipótesis ha sido comprobada en su totalidad, dentro de la aproximación que dan los gases reales al comportamiento ideal, y ac

tualmente se denomina Ley de Avogadro.

Merece ser notado que los químicos del periodo 1811-1858 - tenían renuencia a la aceptación de esta ley, lo cual según parece se debia a la impresión que tenían de que las moléculas eran demasiado "teóricas" para merecer consideración. El mismo Dalton había considerado y rechazado la hipótesis, no habiendosele ocurrido la idea de que las substancias elementales pueden existir como moléculas poliatómicas.

En 1875 con el uso de métodos ingeniosísimos, el número de Avogadro se conocia con un error de aproximadamente 30%, Lord Rayleigh (1842-1919) lo calculó de una forma que esta basada en la consideración del azul del cielo. Después R.A. Millikan, con su experimento de la gota de aceite, en 1909, lo determinó con un error del 1%, más tarde entre 1930 y 1940 con la ayuda de la Termodinámica Estadística, y en base a las aportaciones de físicos experimentales se calculó dentro de un rango de 0.1% su valor actual es:

$$N = 0.6024 \times 10^{24}$$

Este tipo de descubrimientos empezaron a ser aplicados en la determinación de los pesos atómicos .

El valor de la hipótesis de Avogadro pasó desapercibido a los químicos desde 1811 hasta 1858, cuando Stanislao Canizzaro (1826-1910), químico italiano que trabajaba en Génova, mostró la aplicación sistemática de la ley, e inmediatamente desapareció la incertidumbre respecto a los pesos atómicos correctos de los elementos y las formulas correctas de los compuestos.

Con un trabajo de muchos años de experimentación y comprobación de las leyes de Boyle, Charles, Gay-lussac y Avogadro, se vió que

se podían comprender mediante una ecuación única:

$$PV = nRT$$

En ella, P es la presión que actúa sobre una muestra determinada de gas; V , el volumen de la misma; n , el número de moles que contiene (es decir, el número total de moléculas dividido por el número de Avogadro); R , una cantidad llamada constante de los gases cuyo valor depende de las unidades que se empleen, y se obtiene experimentalmente determinando el volumen ocupado por un gas ideal en condiciones normales (0°C y 1 atm), y T la temperatura absoluta.

En el campo de la investigación del calor también se llevaban a cabo experimentos, pues se hacía cada vez más evidente la desigualdad en los balances de energía newtoniana (cinética y potencial), y se empezaba a sospechar del calor como una forma de energía; en época muy temprana de su carrera, Thomson se sintió atraído por los problemas de la transmisión del calor. Tenía solamente 15 años cuando publicó su primer trabajo en los Proceedings of the Cambridge Mathematical Society, trabajo relacionado con el análisis matemático del flujo de calor. Una vez graduado en Cambridge, su primer movimiento fue pasar algunos meses en el laboratorio del investigador Victor Regnault en el Collège de France, París. Regnault trabajaba entonces en problemas de termometría, es decir, como establecer una escala objetiva y universal de temperaturas, con la cual medir cuán calientes o frías están las cosas. La comprensión de la índole del calor y el establecimiento de una escala absoluta de temperaturas eran las piedras angulares de lo que se llamaría con toda propiedad termodinámica, a la cual William Thomson contribuyó quizá tanto como cualquier otro hombre.

La respuesta a la desigualdad de los balances de energía mecánica fue que la energía aparentemente desaparecida se había convertido en calor. Fueron las minuciosas mediciones de James Prescott Joule (1818-1889), con quien colaboró Thomson durante algún tiempo, las que demostraron por último, que el calor era en verdad otra forma de energía, y además, que en cualquier proceso de transformación de energía, el balance resultaba exacto si uno tomaba en consideración la energía térmica producida.

Tal es pues, la esencia del primer principio de la Termodinámica según la cual el calor es una forma de energía, y si uno tiene en cuenta todas las ganancias y pérdidas de energía (incluyendo el calor) en todo proceso físico, los resultados se equilibran. Pero hasta aquí el calor ocupa el mismo nivel que cualquier otro tipo de energía (eléctrica, magnética, mecánica, etc.). Sin embargo, un pequeño experimento con el mundo que nos rodea nos muestra que el calor posee algunas limitaciones muy definidas en cuanto a la forma de energía aprovechable; - este tipo de diferencias fue lo que condujo a un segundo principio de la Termodinámica.

Los primeros pasos vitales para el establecimiento de una segunda ley de la Termodinámica los dio allá por el año de 1820, un ingeniero militar francés llamado Sadi Carnot, quien publicó las ahora famosas *Réflexions sur la puissance du feu* (Reflexiones sobre la fuerza motriz del fuego); William Thomson y Emanuel Clausius ((1822-1888), físico alemán muy distinguido) siguieron las directivas de Carnot y dejaron firmemente establecido el segundo principio de la Termodinámica. - El fundamento esencial es que el calor puede convertirse en trabajo aprovechable solo si fluye de una temperatura superior a una inferior y,

además tanto mayor será la fracción de energía térmica que puede convertirse en trabajo útil. En manos de Carnot, Kelvin y Clausius, estos hechos, al parecer muy simples sobre el calor condujeron en última instancia a conclusiones de suma importancia y formaron, en verdad la base para el segundo principio para la ley de la Termodinámica así como la generación de nuevos causes filosóficos.

Consideraciones de carácter matemático han sido introducidas posteriormente a las observaciones y evidencias encontradas por estos investigadores, aunado al desarrollo de la teoría matemática de los campos y la concepción en la Termodinámica imprimieron un nuevo dinamismo al concepto de energía al considerar a su diferencial como diferencial exacta, y mientras que la diferencial del calor no resulta ser una diferencial exacta. Se dió la justificación de diferencial exacta al introducir el factor integrante $1/T$, pero estas formas son de carácter estrictamente matemático, y por ahora nos encargaremos de seguir a grandes rasgos la evolución en el tiempo y en el espacio de los sucesos previos que le darían el marco adecuado a Van Der Waals para tratar de unificar el caos en la cantidad de propiedades generadas por el errante vagar molecular.

El primer principio reconoce de manera explícita que el calor es una forma de energía que es caracterizada por encontrarse en tránsito; el segundo principio destaca que es energía de un tipo más bien particular, podríamos decir que es un tipo de energía poco estructurada. Entendemos por ello que el calor siempre tiende a fluir de un cuerpo caliente a otro más frío, voluntariamente, por así decirlo, sin producir resultado alguno aprovechable a menos que tomemos especiales precauciones para que así sea, y como sabemos la utilidad que cabe extra-

er de la energía térmica depende fundamentalmente de la diferencia de nivel que se manifieste operacionalmente.

La tendencia de la energía, en sus diversas formas a transformarse finalmente en calor, y el calor mismo a pasar siempre de cuerpos calientes a cuerpos menos calientes, nos da en última instancia un sentido único en el tiempo para los procesos naturales. Este comportamiento poco estructurado del calor fué expresado cuantitativamente y precisamente por Clausius. Según él, la llamada entropía (o el "desorden" neto existente en la naturaleza en general) tiende siempre a incrementarse con el tiempo si se deja a las cosas obrar naturalmente. Clausius concreto elegantemente los dos principios de la termodinámica diciendo -- que si bien la energía del universo era constante, la entropía del universo aumentaba constantemente. Además como ya dijimos, William Thompson demostró como podemos definir una escala única y absoluta de temperaturas para todas las sustancias, en función del rendimiento logrado en la transformación del calor en trabajo.

Para 1859 el escocés James Clerk Maxwell entre sus muchas aportaciones al campo de la ciencia había comenzado también a contribuir -- al campo inmensamente importante conocido como teoría cinética molecular de la materia; en ese mismo año presentó su primer trabajo sobre teoría cinética de los gases ante la British Association.

Durante el siglo XIX, el concepto de la materia como compuesta de billones y billones de minúsculos átomos, cada átomo característico de una sustancia dada, -- quedó firmemente establecido en las ciencias físicas. Cuando trabajamos en escala atómica, la masa de aire que nos rodea presenta una discontinuidad material, y ello debió entre otras muchas cosas inducir a Maxwell a referir sus investigaciones a la ciné

tica gaseosa; ahora sabemos por métodos indirectos que un cm cúbico del espacio que nos rodea está compuesto de 5×10^{19} moléculas de aire moviéndose a gran velocidad, algo así como entre trescientos y seiscientos Kilómetros por hora. Sabemos ahora que toda la base de la teoría atómica de la materia consiste en que los átomos o moléculas que componen la estructura de un bloque de hielo, o un vaso de agua, o el vapor proveniente de una tetera, no sufren en esencia cambio alguno; en cambio, su abundancia y su libertad de movimiento difieren en los tres estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso.

El captar la idea general de una teoría, es una cosa, y otra muy distinta es poder usarla como principio activo de las ciencias físicas en sentido ideal, dados algunos hechos tales como por ejemplo, - la masa de un tipo determinado de átomo, y cuantos átomos intervienen deseamos predecir con exactitud como se comportará un sólido, un líquido o un gas de una substancia determinada: a que temperatura fundirá? a cual entrará en ebullición o bien cuales serán sus propiedades energéticas a unas ciertas condiciones supuestas. Esto constituye aún hoy un campo de primerísima importancia dentro de las ciencias físico-químicas, y una herramienta importante de ese trabajo lo constituye el método de ataque teórico que nos brinda la mecánica estadística, - que nos permite hacer pronosticos a cerca de como se comportan en conjunto millones y millones de átomos y moléculas, si tenemos cierto conocimiento sobre la mecánica de un solo átomo o molécula. Maxwell y el gran físico austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) asentaron gran parte de los cimientos de la mecánica estadística con sus estudios teóricos de los gases considerados como conjuntos muy numerosos de moléculas gaseosas.

Si estos billones y billones de moléculas chocan constantemente entre si, es evidente que estamos frente a una gama muy amplia de velocidades; algunas moléculas pueden haber sufrido choques muy violentos y, por consecuencia se desplazarán con lentitud; otras quizás han adquirido energía de esas colisiones y se mueven con mayor rapidez. La ley estadística que describe la gama de velocidades de las moléculas gaseosas en un sistema dado, fué encontrada por estos dos grandes investigadores y se conoce como ley de Maxwell-Boltzman de distribución de velocidades, y si Maxwell no hubiera hecho otra cosa en su vida que contribuir al descubrimiento de esa ley, ella hubiera sido monumento adecuado a su obra.

Conectada muy de cerca a la mecánica estadística y a la teoría cinética de los gases estaba esa ciencia que empezaba a cobrar su forma adecuada durante ese siglo, la ciencia de la termodinámica; con ella se empezaba a discutir como se comportaban grandes cantidades de materia con las variaciones de temperatura, presión y volumen, etc. -- Este campo interesó vivamente a Maxwell, y hoy tenemos en termodinámica cuatro grandes expresiones que relacionan el comportamiento de los parámetros termodinámicos entre si; estas expresiones las podemos considerar como las conclusiones del pensamiento de toda una época de investigación y especulación filosófica y se conocen como "Relaciones -- Termodinámicas de Maxwell".

LOS CONCEPTOS MECANICOS Y SUS MODIFICACIONES.

Es de todos conocido que la teoría cinética de la materia descansa esencialmente sobre dos hipótesis íntimamente relacionadas; la primera- la consideración de una estructura molecular, y la segunda- la hipótesis del calor como una manifestación del nivel de movimiento molecular.

La primera de esas hipótesis forma parte del cimiento en el cual se fué construyendo la química; y la cual declara categóricamente que no solamente toda la materia está compuesta por un gran número de moléculas, sino que también todas las moléculas de una misma sustancia son similares.

La segunda de esas hipótesis, la identificación del calor como una forma de movimiento, que es lo principal que concierne a la teoría cinética molecular, fué por mucho tiempo considerada como una simple conjetura incapaz de ser analizada por pruebas directas, pero en años recientes, el estudio del llamado movimiento Browniano ha dado una brillante visualización comprobando la verdad de esta conjetura.

LOS TRES ESTADOS DE LA MATERIA.

Una de las consecuencias más importantes para la consideración de las diferentes propiedades que exhibe la materia son los efectos térmicos que llevan a la masa a sus tres estados operantes: sólido, líquido y gas. Y como es sabido los tres estados están asociados con diferentes niveles de temperatura de una sustancia incrementada, la sustancia pasa a través de los estados sólido, líquido y gaseoso en ese orden. Y es natural suponer que esos tres estados pueden ser asociados

con tres tipos diferentes de intensidad de movimiento molecular, y aquí las consecuencias que se derivaron para el establecimiento de los primeros modelos para explicar la estructura material.

Por otro lado la experiencia nos habla de la imposibilidad de colocar los cuerpos en un mismo sitio debido a la presencia de fuerzas repulsivas, pero por otro lado en los fenómenos de cohesión se ve que las moléculas bajo ciertas condiciones ejercen fuerzas de atracción, - esto nos puede llevar junto con los fenómenos eléctricos conocidos a - un complejo modelo magnético molecular que este basado en la estereotomía molecular que a su vez se deriva de las que conocemos como fuerzas coulombicas.

ESTADO SOLIDO.- El hecho de que en su estado natural un cuerpo sólido resista tanto a la compresión como a la dilatación indica -- que la fuerza entre sus moléculas cambia de una repulsión a pequeñas - distancias a una atracción a distancias más grandes. Este cambio de - una fuerza repulsiva a una atractiva, sugiere una posición de equilibrio estable en el cual un par de moléculas pueden estar en su proximidad - una de otra. Si imaginamos un gran número de moléculas una al lado de - otra en reposo y en una configuración de equilibrio tenemos que partir de una concepción de la materia basada en la teoría cinética, una parte de la materia en fase sólida donde no hay "movimiento" y debemos suponer de acuerdo con la hipótesis fundamental de la teoría que esa masa está desprovista de calor. Sin embargo las moléculas de la cuales esta formada la substancia seran capaces de vibrar teniendo como centros de masa iniciales sus posiciones de equilibrio, y cuando esas vibraciones ocurren, decimos que ese cuerpo posee calor, y a medida que las vibraciones se vuelven más vigorosas, decimos que la temperatura del cuerpo se

incrementa.

ESTADO LIQUIDO.- Si el cuerpo bajo consideración continua adquiriendo calor, esto es si la energía que causa la vibración se sigue incrementando, con el tiempo alcanzaremos un estado en el cual algunas de las moléculas empiezan a poseer una energía cinética tal, que las fuerzas provenientes de las otras moléculas no son suficientes para mantenerlas en sus posiciones, y tenderan a desplazarse siguiendo impulsos térmicos y eléctricos. Cuando el cuerpo ha alcanzado un estado como el descrito, pero para un gran número de moléculas, las fuerzas de sosten de la estructura cristalina se debilitan y el caos térmico se apodera del sistema haciendo que varíe su forma, cuando tal cosa ha sucedido decimos que el cuerpo ha alcanzado un estado líquido.

La energía de movimiento de las moléculas en la superficie del líquido pueden vencer por un momento las fuerzas de atracción de la masa líquida, y separarse del resto para perder energía tiempo después y reintegrarse nuevamente al sistema líquido, cuando la cantidad de moléculas que alcanzan esa energía y se separan del sistema es igual a las que regresan por pérdida de energía, hablamos de un equilibrio dinámico del líquido con su vapor. Y aquí tenemos la interpretación de la teoría cinética los procesos de vaporización, considerado al vapor formado por las moléculas que han escapado.

ESTADO GASEOSO.- Si suponemos que el líquido entero es transformado a vapor por la acción de la energía suficiente para llevar a cabo esto, tendremos el concepto que da la teoría cinética al estado gaseoso, donde las moléculas ya no vibran en sus posiciones de equilibrio ni se desplazan en el seno de la masa líquida impelidas por sus energías cinéticas, que luchan contra las fuerzas atractivas de las de

más moléculas que se empeñan en mantener el sistema unido, sino que al ir creciendo esas energías moleculares, las fuerzas atraccivas dejan de ser importantes y el conjunto se desintegra saliendo las moléculas con velocidades uniformes (siempre y cuando no existan colisiones) y empiezan a vagar en direcciones erráticas. Es obvio el decir que el número tan considerable de ellas hace que el nuevo sistema formado tienda a una uniformidad en la concentración a medida que aumenta el número de partículas que salen del líquido; y esto desde el punto de vista estadístico trae consecuencias muy importantes, consecuencias de las que hablaré a su debido tiempo.

ASPECTO MECANICO DE LA TEORIA CINETICA DE LOS GASES.

Al estudio de la teoría cinética de la materia lo podemos abordar via teoría cinética de los gases, y hasta hace poco la teoría cinética de la materia ha sido identificada con la teoría cinética de los gases y esto ha sido debido a las condiciones particulares que prevalecen en los sólidos y líquidos, los cuales no pudieron ser analizados con mucho detalle por los investigadores del siglo pasado. En la época actual estas evidencias se están acumulando debido a las mejores técnicas de investigación, al cada vez mayor vagaje teórico, de modo que se están mejorando las teorías del estado sólido y líquido, pero definitiva mente la teoría mejor desarrollada y completa que hay es la teoría cinética del estado gaseoso.

Esta teoría pretende por procedimientos teóricos y en función de una descripción casi axiomática de un gas y con la adición de algunos supuestos predecir la conducta de los gases. Esta teoría fue propuesta por vez primera por Bernoulli en 1738, y más tarde Clausius, Maxwell, Boltzman, Van der Waals y Jeans la ampliaron y mejoraron, llegando a los postulados que hasta ahora conocemos.

Los postulados fundamentales de esta teoría son:

- 1.- Se considera que los gases están constituidos por diminutas partículas discretas llamadas moléculas de igual masa y tamaño en un mismo gas, pero diferentes para gases distintos.
- 2.- Las moléculas de un recipiente se hallan en movimiento caótico sin cesar, durante el cual chocan entre sí o con las paredes del recipiente donde se encuentran.
- 3.- El bombardeo de las paredes del recipiente origina una presión, es

decir, una fuerza por unidad de área, promedio de las colisiones de las moléculas.

4.- Las colisiones de las moléculas son elásticas, es decir mientras no varía con el tiempo la presión del gas de un recipiente, a cualquier temperatura y presión no se produce pérdida de energía por fricción.

5.- La temperatura absoluta es una cantidad proporcional al promedio de la energía cinética de todas las moléculas de un sistema.

6.- A presiones relativamente bajas la distancia promedio entre las moléculas es grande en comparación con sus diámetros, y de ahí que las fuerzas de atracción, que dependen de la separación molecular, se consideran despreciables.

7.- Finalmente, como las moléculas son pequeñas en comparación con la distancia entre ellas, su volumen se considera despreciable en relación al total.

Debecho se conoce poco de la estructura o forma de las moléculas reales o del mecanismo por medio del cual reaccionan unas con otras; las teorías relativas a esto constan unicamente de algunas decenas de años de edad, y en este campo continuamente se vienen desarrollando nuevos enfoques y descubrimientos.

Es de sobra conocido que las observaciones astronómicas de Tycho Brahe y la serie de interpretaciones que les dio Kepler, sumadas a los experimentos y especulaciones de Galileo (todo efectuado en la primera parte del siglo XVII), cristalizaron por obra de Newton, en la teoría elegante y simple de la mecánica. Para fines del siglo XIX, esta teoría había adquirido gran desarrollo. Daba una explicación adecuada y satisfactoria a todos los fenómenos mecánicos conocidos en aquel entonces, y servía de base a la teoría cinética gaseosa que, a su vez,

aclaraba muchas incógnitas de la termodinámica.

En el trayecto de la investigación del siglo XIX se descubrieron numerosos y variados fenómenos relativos a los campos eléctricos y magnéticos y a su mutua interacción. En 1864, Maxwell conjugó este cúmulo de datos formulando su brillante teoría. Así, proporcionó una explicación de la propagación ondulatoria de la luz que estaba de acuerdo con lo que entonces se conocía tanto de la óptica geométrica como de la óptica física.

Y casi todos los datos experimentales conocidos en esa época podían explicarse ya sea por la mecánica de Newton o por la teoría electromagnética de Maxwell. Los físicos empezaban a vanagloriarse a su ciencia y se cuenta que la mayoría de ellos eran de la opinión de que sus sucesores se dedicarían meramente a "efectuar mediciones para determinar la siguiente cifra decimal".

Al principiar el siglo XX todo este mundo se derrumbó por el impacto de una serie de desarrollos experimentales y teóricos verdaderamente revolucionarios. Los factores que llevaron por primera vez a los físicos a desconfiar de su fe en un universo mecánico que funcionaría rítmicamente, fueron encontrados en el interior nunca visto del átomo y en las insondeables profundidades del espacio intergaláctico. Para la descripción de estos fenómenos, dos grandes sistemas teóricos fueron desarrollados a principios de este siglo. Uno fué la teoría cuántica que exigía un rechazo de las ideas fundamentales respecto a la noción intuitiva de la continuidad de la naturaleza y que trataba de las unidades fundamentales respecto a la materia y a la energía. El otro fué la relatividad, que trata de la modificación matemático-filosófica de los conceptos espacio y tiempo, así como también de la estructura del universo.

EL ENFOQUE ESTADISTICO.

El punto de vista usual en el estudio de la mecánica es aquel, donde nuestra atención es dirigida principalmente a los cambios que toman lugar en el curso del tiempo en un sistema dado. El principal problema es la determinación de la condición del sistema con respecto a la configuración y velocidades en cualquier tiempo que sea requerido, cuando esas condiciones han sido dadas, podemos encontrar las ecuaciones que rigen los cambios que se suceden en el sistema en relación con el tiempo y podemos analizar de una manera más o menos continua en el tiempo los sucesos de movimiento e interacción llevandolos a cambios infinitesimales, es cuando decimos que nos acercamos a los procesos reales, o bien que estamos en contacto con la realidad.

Imaginemos por un momento un gran número de sistemas de la misma naturaleza, pero que difieren entre si tanto en su configuración como en su velocidad, y que tal cúmulo de sistemas en un momento dado pueden poseer configuraciones y velocidades que pueden diferir grandemente de un sistema a otro, y pensemos también que quisieramos seguir no a un sistema en particular a través de todas las configuraciones posibles dentro del rango en que se distribuyen, sino determinar como el total de los sistemas analizados podía ser distribuido entre el conjunto de configuraciones y velocidades posibles en cualquier tiempo requerido. La ecuación apropiada para estos inquerimientos sería aquella que nos diera la razón de cambio del número de sistemas que cayeran dentro de límites infinitesimales cualesquiera de configuración y velocidad; y tales requerimientos fueron llamados por Maxwell estadísticos.

Supongamos que tuviéramos dos esferas de cristal huecas unidas entre sí, y en el interior tuviésemos una molécula, pensando en un sistema así, la energía total del sistema encerrado por las esferas se encontraría únicamente contenido en el espacio afectado por esa molécula, y no tendría sentido ni importancia el lugar donde se encontrara esa molécula, ya fuera en una esfera o en la otra, pero al ir aumentando el número de ellas en ese sistema, la intuición nos dice que el mismo movimiento caótico que predice la teoría cinética nos lleva a una -- concentración uniforme para cualquier subespacio de ese sistema lo "suficientemente" grande. En el sistema compuesto por esa sola molécula -- la reversibilidad respecto a la posición de la molécula dentro de las dos esferas A y B es perfectamente posible, pero también la intuición nos dice que esa reversibilidad se hace cada vez más pequeña a medida que aumenta el número de moléculas, pero a cambio de eso decimos que el sistema se vuelve más "estadístico" y a medida que el sistema se hace más y más grande, las fluctuaciones de densidad se llevan a cabo en regiones más y más pequeñas.

Las formas matemáticas que usamos de modo de describir el comportamiento de estos sistemas, se debe basar en la experiencia que nos da los sucesos cotidianos o lo que podríamos llamar el comportamiento natural observado, pero también debe de reunir el requisito de ayudar a la intuición a quitarse los prejuicios acumulados a lo largo de la pequeña información que hemos obtenido en este pequeño lugar del universo donde vivimos y ser capaces de llegar en muchos casos a resultados que en un principio nos parecieran ilógicos, pero que más adelante cuando esos sucesos se relacionan con los resultados de los experimentos reales y concuerdan con esos resultados ampliando lo que se sabía o complementándolo, entonces decimos que el modelo matemático usado -- era el correcto, y de no ser así se rechaza o modifica.

LEYES DE DISTRIBUCION ESTADISTICAS.

El uso de la mecánica estadística en la determinación de los estados más probables de los sistemas tuvo como inicio la segunda mitad del siglo XIX con los trabajos de diversos investigadores en el campo de la estadística, esos principios fueron la base para el entendimiento de las relaciones que unían las propiedades macroscópicas con las propiedades microscópicas de un sistema de partículas, las cuales no intentaban dar soluciones a los estados de movimiento o interacción de las partículas individuales, sino que investigaban el estado más probable del sistema. En el caso de una distribución de energía por ejemplo, se investigaría cuántas partículas podrían poseer una energía e_1 cuántas una e_2 y así sucesivamente. Se asume que esas partículas interactúan unas con otras de forma tal que establecen un equilibrio térmico en el sistema, pero no suficientemente como para que exista una correlación entre los movimientos de las partículas individuales.

Al ir evolucionando y ampliándose los conceptos relativos a la naturaleza de esas partículas sometidas al estudio estadístico se vio la necesidad de hacer diferencias entre ellas de modo de particularizar en beneficio de un mayor acercamiento a la realidad de los conceptos estadísticos, y así surgen tres clases importantes de conjuntos de partículas.

1.- Partículas idénticas de cualquier espín, las cuales están lo suficientemente separadas de modo que pueden ser distinguidas. Un ejemplo de estos lo tenemos en las moléculas de un gas, y la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann se cumple para este sistema.

2.- Partículas idénticas cuyo espín es entero o cero inclusive, las cua

les no pueden ser distinguidas una de otra. Tales partículas no obedecen el principio de exclusión. Para tales sistemas se cumple la ley de distribución de Bose-Einstein. Los fotones pertenecen a este tipo .

3.- Partículas idénticas de espín $1/2$ que no pueden ser distinguidas entre ellas. Tales partículas obedecen el principio de exclusión para ellas tenemos la ley de distribución de Fermi-Dirac. Los electrones o fermiones son partículas de esta clase.

ESPACIO DE FASE.

El estado de un sistema de partículas está completamente especificado en un instante particular si la posición y el momento de cada una de sus partículas constitutivas son conocidos (sabemos bien que eso es una utopía). Puesto que la posición y el momento son vectores con tres componentes cada uno, debemos conocer seis cantidades.

$$x, y, z, p_x, p_y, p_z.$$

para cada partícula.

De aquí podemos considerar un espacio combinado de posición y momento de seis dimensiones el cual es llamado espacio de fase. El introducir este espacio y establecer su estructura matemática nos permite el desarrollo de la mecánica estadística en un marco de referencia geométrico, y de este modo permitir un método de análisis más simple y más directo. Así cada partícula está completamente especificada por un punto en el espacio de fase, y el estado de un sistema de partículas corresponde a una cierta distribución de puntos en este espacio de fase.

Dado que el problema que me ocupa en este trabajo es el de -

sistemas que de una forma u otra se acercan más a la descripción estadística dada por Maxwell, será esta la distribución que ahora me ocuparé, además del valor histórico que pese ejemplifica de un modo brillante la tremenda fuerza de la herramienta estadística en el ordenamiento mecánico de sistemas en los diversos campos tratados de naturaleza caótica. El hacer aquí el desarrollo de los demás sistemas en los diferentes sentidos mecánicos me parece totalmente ocioso.

DISTRIBUCION DE MAXWELL-BOLTZMAN

Usaremos aquí el método estadístico para determinar el estado más probable en el cual una cantidad fija de energía puede ser distribuida en un sistema entre los entes individuales, los cuales pertenecen a la clase de partículas antes especificadas que atañen a la ley ahora en desarrollo.

Si consideramos un conjunto de N moléculas cuyas energías están limitadas a $e_1, e_2, e_3, \dots, e_i, \dots$. Estas energías pueden representar o estados cuánticos discretos o promedios de energía dentro de una secuencia de intervalos de energía, y más de una pequeña región en el espacio de fase le puede corresponder a una energía dada. Lo que -- ahora queremos saber es la distribución más probable de moléculas entre las varias energías posibles.

Una premisa fundamental de mecánica estadística la tenemos en el hecho de que, el mayor número w de formas diferentes dentro de las cuales las moléculas pueden ser acomodadas dentro de pequeñas regiones en el espacio de fase para dar una distribución particular de moléculas entre los diferentes niveles de energía, es la distribución más probable. La distribución más probable es por lo tanto una para la cual W es un máximo. Tendremos ahora como primer paso que encontrar una relación para W .

Supongamos que hay g_i regiones (de coordenadas $dx, dy, dz, - dp_x, dp_y, dp_z$) con energía e_i , el número de formas en que una molécula puede tener la energía e_i es g_i . El número de formas en las cuales dos moléculas pueden tener la energía e_i es g_i^2 , y el número total de formas en que n_i moléculas puedan tener esa energía e_i es $(g_i)^{n_i}$. Entonces el

número de formas en las cuales todas las N moléculas pueden ser distribuidas entre las diversas energías e_1, e_2, \dots es el producto de factores de la forma $(g_i)^{n_i}$ o bien:

$$1. (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} (g_3)^{n_3}$$
$$2. \text{Donde } \sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N$$

Resulta bien claro que la primera ecuación no es igual a W - que no toma en consideración las posibles permutaciones de las moléculas entre los diversos niveles de energía. El número total de permutaciones posibles para N moléculas sabemos que es $N!$.

Cuando tenemos más de una molécula ocupando un mismo nivel de energía las posibles permutaciones entre ellas en ese mismo nivel de energía no tiene ningún significado para el análisis, debido a que esas permutaciones son equivalentes entre ellas, y lo único que importará será el número de moléculas que ocupan ese estado de energía, de modo que si n_j moléculas ocupan un estado energético determinado habrá $n_j!$ permutaciones que serán irrelevantes. Así que hay n_1 moléculas en el nivel 1, n_2 etc. entonces habrá $n_1!, n_2!, n_3!, \dots$ etc. permutaciones, entre número de permutaciones irrelevantes vendrá dado por:

$$3. \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

Entonces, el número total de formas en las cuales N moléculas pueden ser distribuidas entre los posibles niveles de energía vendrá dado por:

$$4. W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} \dots$$

Lo que debe os hacer ahora es determinar que distribución de

moléculas es la más probable, esto es, para que distribución W es un máximo.

Para hacer esto tenemos que buscar una expresión analítica para hacer una aproximación para el factorial de un número, aquí poseemos varios métodos matemáticos de ataque, que pueden ir desde el uso de las bases ortogonales aplicadas a los polinomios, hasta la creación de funciones matemáticas especiales convergentes o bien el uso de funciones logarítmicas que es lo que tradicionalmente se escoge.

Sabemos que:

$$n! = n(n-1)(n-2)\dots(3)(2)(1)$$

De donde

$$\ln n! = \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln(n-1) + \ln n$$

De la imagen de $\ln n$ contra n podemos ver que el área bajo la curva es $\ln n!$

$$\ln n! = \int_1^n \ln n \, dn = n \ln n - n + 1$$

Si consideramos que n es mucho mayor que 1, podemos despreocupar 1 en la ecuación de arriba obteniendo:

$$\ln n! = n \ln n - n$$

A lo que se le conoce como fórmula de Stirling.

Por otro lado el \ln de la ecuación 4 es:

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln n_i! + \sum n_i \ln g_i$$

Usando la fórmula de Stirling:

$$5. \ln W = N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i + \sum n_i \ln g_i$$

o bien

$$6. \ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i \ln g_i \quad \text{entonces}$$

$$(\ln W)_{\max} = \ln W_{\max}$$

La condición para que la distribución sea la más probable es

que pequeños cambios δn_i en cualquiera de los n_i no afecte el valor de W (si las n_i fueran variables continuas en lugar de estar restringidas a valores enteros podríamos expresar esta condición en la forma usual $\partial W / \partial n_i = 0$). Si el cambio en $\ln W$ que corresponde a un cambio en n_i de δn_i es $\delta \ln W$ de la ecuación 6 vemos que:

$$7. \delta \ln W_{max} = - \sum n_i \delta \ln n_i - \sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i = 0$$

Por otra parte:

$$\delta \ln n_i = \frac{1}{n_i} \delta n_i \quad \text{o sea} \quad \sum n_i \delta \ln n_i = \sum \delta n_i$$

Debido a que el número de moléculas es constante, la suma $\sum n_i$ de todos los cambios en el número de moléculas de cada nivel de energía debe ser cero, lo cual significa que:

$$\sum n_i \delta \ln n_i = 0$$

Entonces la ecuación 7 se convierte en:

$$8. - \sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i = 0$$

La ecuación 8 se debe cumplir para la distribución más probable de energía en los diversos niveles, pero por sí sola no especifica completamente esta distribución ya que tenemos que tomar en cuenta tanto la conservación de la energía en el sistema bajo análisis como la conservación de partículas, esto es:

$$9. \begin{aligned} \sum n_i &= n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N \\ \sum n_i \epsilon_i &= n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots = E \end{aligned}$$

Donde E es la energía total del conjunto de moléculas. Y en consecuencia las variaciones $\delta n_1, \delta n_2, \delta n_3, \dots$ en el número de moléculas en cada nivel de energía no son independientes uno de otro, -

sino que tienen que obedecer las relaciones:

$$10. \quad \sum \int n_i = \int n_1 + \int n_2 + \int n_3 + \dots = 0$$

$$11. \quad \sum \epsilon_i \int n_i = \epsilon_1 \int n_1 + \epsilon_2 \int n_2 + \dots = 0$$

Para incorporar las condiciones de arriba sobre los varios $\int n_i$ de la ecuación 8 haré uso del método de Lagrang, en el cual es solo un artificio matemático conveniente. Lo que se hará será multiplicar - 10 por $-\alpha$ y 11 por $-\beta$, donde α y β son cantidades independientes de las n_i y sumar esas expresiones a 8 de modo de obtener:

$$12. \quad \sum (-\ln n_i + \ln g_i - \alpha - \beta \epsilon_i) \int n_i = 0$$

La variación de $\int n_i$ es efectivamente una variable independiente de modo que la cantidad dentro del paréntesis debe ser cero para cada valor de i , esto es:

$$-\ln n_i + \ln g_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

De donde:

$$13. \quad n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Que es lo que se conoce como ley de distribución de Maxwell-Boltzman la cual nos da el número de moléculas n_i que poseen la energía ϵ_i en términos del número de regiones g_i del espacio de fase que tienen energía ϵ_i y de las constantes α y β .

FORMULACION DE LAS CONSTANTES.

Es un hecho intuitivo claro que al tener un sistema de una sola partícula, toda la energía estará contenida en ella, si hubiere dos partículas tendríamos dos niveles de energía bien definidos, pero la intuición nos dice que al ir aumentando el número de partículas esa

diferenciación energética entre diversos grupos de ellas empieza a perder su carácter discreto, y para un grupo muy grande, los síntomas de continuidad se vuelven muy notables. Dado que el número de moléculas de una muestra macroscópica es un número muy grande es más conveniente considerar una distribución continua de energías moleculares que un conjunto discreto e_1, e_2, e_3, \dots . Si $n(e)$ es el número de moléculas cuyas energías están entre e y $e + \epsilon$ de entonces de la ecuación 13 tenemos que :

$$14. \quad n(\epsilon) d\epsilon = g(\epsilon) e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon$$

En términos del momentum angular tenemos:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad \text{y entonces:}$$

$$15. \quad n(p) dp = g(p) e^{-\alpha} e^{-\beta p^2/2m} dp$$

La cantidad $g(p)$ es igual al número de regiones en el espacio de fase en el cual una molécula tiene un momentum entre p y $p + dp$.

Haciendo un análisis detallado del principio de incertidumbre podemos ver que:

$$\begin{aligned} dx dp_x &\geq \hbar \\ dy dp_y &\geq \hbar \\ dz dp_z &\geq \hbar \end{aligned}$$

Donde podemos concluir que un punto en el espacio de fase es una celda cuyo mínimo volumen es del orden de \hbar^3 , y es más conveniente pensar que una partícula está localizada en un pequeño lugar del espacio que posee su centro en un punto de coordenadas (x, y, z, p_x, p_y, p_z) y posee un volumen comprendido en $V \geq \hbar^3$, en lugar de estar localizadas en ese punto precisamente.

Y ya que $h = h/2\pi$ podemos concluir que cada celda posee un volumen de algo así como h^3 .

Entonces:

$$g(p) dp = \frac{\iiint dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

Donde el numerador es el volumen del espacio de fase ocupado por partículas con el momentum especificado y vemos que:

$$\iiint dx dy dz = V$$

Donde V es el volumen ocupado por el sistema en el espacio de posición, y:

$$\iint dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$$

Donde $4\pi p^2 dp$ es el volumen de una cubierta esférica de radio p y espesor dp en el espacio de momentum, entonces:

$$16. \quad g(p) dp = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$$

$$17. \quad n(p) dp = \frac{4\pi V p^2 e^{-\alpha} e^{-\beta p^2/2m} dp}{h^3}$$

Y como sabemos que:

$$\int_0^{\infty} n(p) dp = N$$

Integrando la ecuación 17 obtenemos:

$$N = \frac{4\pi e^{-\alpha} V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp = \frac{e^{-\alpha} V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

Donde haciendo uso de la integral definida

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

entonces

$$e^{-\alpha} = \frac{N h^3}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \quad \text{y, } n(p) dp = 4\pi N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp$$

Para encontrar β calculamos la energía total E del conjunto de moléculas puesto que:

$$p^2 = 2m\epsilon \quad \text{y, } dp = \frac{m d\epsilon}{\sqrt{2m\epsilon}}$$

Podemos escribir la ecuación 18 como:

$$19. \quad n(\epsilon) d\epsilon = \frac{2N\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon$$

La energía total es:

$$20. \quad E = \int_0^{\infty} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon = \frac{2N\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

Haciendo uso de la integral definida:

$$\int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-ax} dx = \frac{3}{4a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Y de acuerdo a la teoría cinético molecular de los gases, la energía total E de N moléculas de un gas ideal a la temperatura absoluta es:

$$21. \quad E = \frac{3}{2} NkT$$

Donde k es la constante de Boltzmann $k = 1.380 \times 10^{-23}$ J/molécula
 cula combinando las ecuaciones 20 y 21 tenemos:

$$22. \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Por otra parte tenemos que la ecuación 13:

$$n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon_i}$$

De donde: $N = \sum n_i = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta\epsilon_i}$ y tenemos que:

$$23. \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum e^{-\beta\epsilon_i}}$$

Substituyendo 22 y 23 en la ecuación 13 tenemos:

$$24. \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/RT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/RT}} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/RT}}{Q}$$

Donde: 25. $Q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/RT}$ se denomina la función de partición del sistema de partículas

A la ecuación 24 se le conoce como ley de distribución de Boltzmann y nos da la fracción de partículas de un sistema dado que en el estado más probable o en el estado de equilibrio energético posee la energía ϵ_i para una temperatura dada.

También es curioso observar que en los sistemas donde existe una interacción entre las partículas, la energía total del sistema es simplemente la suma de las energías mecánicas y electrónicas de cada partícula individual.

$$26 \quad E = E_t + E_r + E_v + E_e$$

Donde la t, r, v, e, . se refieren a las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónicas respectivamente. Y donde no es muy difícil demostrar que:

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e$$

La ecuación 27 hace posible considerar separadamente cada valor Q_i y la contribución que cada uno hace al valor total de una propiedad termodinámica. Esta última se obtiene como la suma de las contribuciones termodinámicas individuales.

De aquí podemos vislumbrar intuitivamente que cuando las condiciones de un sistema determinado tales como la presión el volumen o la temperatura dan origen a un mayor acercamiento entre sus partículas

aparecerán factores de interacción que afectarán esta función de partición y esos factores no serán en última instancia otra cosa que fuerzas ya sean debidas a sus cargas másicas (interacciones gravitacionales) o bien cargas electromagnéticas.

El enlace entre lo que hemos dado por llamar fenómenos macroscópicos y microscópicos, en macroscópicos sería mejor hablar de causas macroscópicas. Se utiliza día con día y vemos que el avance de la ciencia tiende a realizar un continuo entre el microcosmos y el macrocosmos de aquí que como decía al principio en la medida en que nos acerquemos a esto tenderemos a estar en contacto con la realidad; si pudiéramos - conocer en un momento dado todas las condiciones del universo, seríamos capaces de afirmar categoricamente lo que sucedería un momento después sin embargo como esto nos esta vedado lo único que hacemos será suponer lo que sucederá apoyandonos únicamente en nuestra corta experiencia, y para ello hemos ido afinando nuestras herramientas lógicas de modo de hacer comprensible lo que tal vez sea incomprensible y donde no baste el infinito del tiempo para llegar a las bases supremas que rigen el comportamiento de lo que hasta ahora creemos que puede ser -- comprensible.

Los hechos que hasta ahora se nos han presentado no requieren gran cantidad de circunstancias para renovarse y les hemos llamado simples, más ¿quién nos dice que aquello que creemos simple no encubre una sorprendente complejidad? sería como el elemento aire para los antiguos griegos, si se hubiera enterado de todo el conocimiento y complejidad de lo que ellos consideraban elemental; y al igual que ellos al irnos enterando más y más de la realidad empezamos a caer más y más

en el abismo de la complejidad, sin embargo paradójicamente, el célebre filósofo Vienes Mach reflejó de toda una corriente de pensadores dijo:

"El Papel de la Ciencia es producir economía de pensamiento, de la misma manera que la máquina produce economía de esfuerzo"

VAN DER WAALS

Su majestad, su Alteza Real, Damas y Caballeros:

La Academia de Ciencias ha resuelto otorgar el Premio Nobel - este año en Física al mundialmente famoso físico holandés Johannes Diderik Van Der Waals por sus estudios de los estados físicos líquido y gaseoso.

Con estas palabras concluía los largos años de investigación llevados a cabo por este gran científico.

El 23 de noviembre de 1837 nace en Leyden, Johannes Diederik Van Der Waals hijo de Jacobus Van Der Waals y de Elisabeth Van Der Burg. Después de haber terminado su educación elemental en su lugar de nacimiento, se convierte en maestro de escuela, y aunque no tenía conocimientos de lenguas clásicas de modo que no le era permitido tomar exámenes académicos en otras universidades, continuó estudiando en la universidad de Leyden, durante su tiempo libre en que no daba clases entre 1862 y 1865, y de esta forma obtuvo también certificados de maestría en Física y Matemáticas.

Cuando cambiaron las legislaciones universitarias y los estudiantes universitarios fueron eximidos de las condiciones concernientes a la educación clásica anterior, le es permitido a Van Der Waals presentar exámenes universitarios. En 1873 obtiene el grado de doctor por una tesis titulada "Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeïstofoestand" (sobre la continuidad de los estados líquido y gaseoso), la cual lo pone entre la élite de los físicos más notables de su época, y en la cual sugiere una ecuación de estado que abarca tanto el estado líquido como el gaseoso y donde demuestra que estos dos estados de agregación no solo se une uno con otro de manera continua, sino que son de

hecho de la misma naturaleza.

Lo que motivó el genio de Van Der Waals para concentrar su interés en su tema de tesis, como el mismo declara en su discurso de Diciembre 12 de 1910, fue tratado de R. Clausius en el cual consideraba al calor como un fenómeno de movimiento, el cual lo guía a buscar una explicación a los experimentos de T. Andrews (1869) revelando la existencia de temperaturas críticas para los gases. Y fueron estas reflexiones las que lo hicieron ver la necesidad de tomar en cuenta los volúmenes de las moléculas y sus fuerzas intermoleculares de modo de poder establecer relaciones más correctas entre la presión, el volumen y la temperatura de gases y líquidos. Un segundo descubrimiento que se relacionaba con esto, vino más tarde, después de un arduo trabajo tanto teórico como experimental, y fue publicado en 1880 cuando enunció la Ley de los Estados Correspondientes. Habiendo previamente en 1873 definido por primera vez el término condición reducida, esta ley establecía que si la presión se expresaba como una función simple de la función del volumen crítico y la temperatura como una de la temperatura crítica, se obtendría una forma general de ecuación la cual sería aplicable a todas las sustancias. De acuerdo con este principio, las desviaciones de las propiedades termodinámicas de diferentes fluidos puros manifestarían la misma discrepancia con respecto a las propiedades de estas sustancias en su estado gaseoso ideal examinadas bajo las mismas condiciones reducidas de temperatura y presión. Con esto se quería decir que todos los gases poseerían los mismos factores de compresibilidad siempre y cuando se midieran bajo idénticas condiciones reducidas.

Es decir:

$$z = f(P_r, T_r)$$

La dificultad en el cálculo correcto de las constantes a , b , y R en la ecuación desaparece al momento de ser expresadas en términos de las cantidades críticas.

La aplicabilidad de esta ley vió sus frutos cuando sirvió de guía durante los experimentos que llevaron a la liquefacción del Hidrógeno por J. Dewar en 1898 y del Hélio por H. Kamerlingh Onnes en 1908. Este último recibió el premio Nobel en el año de 1913 por sus estudios sobre bajas temperaturas.



ECUACION DE VAN DER WAALS

Los primeros esfuerzos en la modificación de la ecuación

$$PV = nRt$$

Los dió Van Der Waals de modo de corregirla en dos formas, - primeramente una corrección a V con la convicción de que las moléculas poseían un cierto volumen y la segunda una corrección a p que debía tener presente la influencia sobre la presión que ejercían las fuerzas de cohesión del gas.

Respecto a la primera de las correcciones anticipó antes que nadie de que al volumen total considerado se le debía quitar el volumen que ocupaban las moléculas, para encontrar el volumen remanente al movimiento molecular, pero un exámen más cuidadoso le mostró que el asunto no era tan simple. Para mi sorpresa, declara, encontré que la cantidad que debe de ser reducida era variable, y que en un estado muy diluido esa cantidad, la cual denoté como b es cuatro veces el volumen molecular pero esa cantidad decrecía al decrecer el volumen externo y caer gradualmente hasta cerca de la mitad. Pero esta ley que gobierna el crecimiento no ha sido aun encontrada, (a la fecha no se tiene un acercamiento exacto) y éste es uno de los más grandes escollos en el estudio de las ecuaciones de estado. Yo he pensado dijo, que simplemente es una materia de estudio como la trayectoria libre media decrece entre las colisiones de las moléculas, las cuales son consecuencia de sus extensividades propias, éste es, del hecho de que ellas no deben ser consideradas como puntos materiales, sino como pequeñas partículas con volumen real común con todos los cuerpos conocidos.

Estas nociones que ahora nos parecen lógicas tras 70 años de investigación y evolución intelectual, necesitaron en la época en que fueron formuladas, que la gente que trabajó con ellas se quitara el lastre de prejuicios científicos que poseía, y en la medida que esto fue sucediendo, los hallazgos experimentales empezaban a sacudir al mundo intelectual y pasmaban a los más conservadores.

Haciendo un análisis sobre una suposición determinada sobre la estructura de las moléculas y sobre el carácter de las fuerzas que actúan sobre ellas podemos entonces calcular el valor del volumen que -- habrá de restar al volumen externo para encontrar el volumen remanente, al volumen que hay que reducir, Van Der Waals lo llamó b y ésta es toda la región espacial del sistema que es inaccesible a cualquier molécula.

Si tenemos un recipiente de forma cúbica de volumen V cuyo espacio contiene una mol de moléculas esféricas cuyo diámetro y radio son respectivamente d y r , y si tuvieramos en principio solo una molécula, para el movimiento del centro de ésta tendríamos todo el volumen del recipiente excepto la capa de espesor r que rodea al recipiente, o sea que su movimiento se reduce a un volumen de:

$$(\sqrt[3]{V} - d)^3$$

Si ahora introducimos una segunda molécula, el espacio de movimiento para cualquiera de las dos moléculas será:

$$(\sqrt[3]{V} - d)^3 - N_0 \frac{4}{3} \pi d^3$$

Hasta aquí no hemos considerado el hecho de que en cada choque toman parte dos moléculas. (es poco probable de que fueran más) en las cuales no se debe de considerar toda la esfera prohibitiva relativa a la segunda molécula sino que solamente aquella mitad que apunta en la

dirección del choque, entonces generalizando para cualquier par de moléculas de las N_0 tendremos que el volumen remanente para cualquier molécula será:

$$V' = (\sqrt[3]{V} - d)^3 - \frac{N_0}{2} \frac{3}{4} \pi d^3$$

Pero dado que para consideraciones macroscópicas siempre el lado del recipiente será muchísimo mayor que el diámetro molecular podemos despreciar éste de nuestra ecuación y obtener:

$$V' = V - N_0 \frac{2}{3} d^3 = V - N_0 \frac{16}{3} \pi r^3$$

Donde:

$$b = N_0 \frac{16}{3} \pi r^3 N_0$$

Y esta es la famosa b de Van Der Waals que hay que disminuir al volumen, y vemos que el volumen que hay que disminuir no es el volumen molecular sino el cuádruple de él.

Es interesante considerar el problema de la forma en que lo plantea Boltzmann (gas theory, II p. 7) siguiendo muy de cerca los lineamientos dados por el trabajo original de Van Der Waals, el cual se inicia dando los fundamentos básicos de la ecuación desde el punto de vista del cálculo de probabilidades.

La probabilidad de encontrar el centro de una molécula en un elemento dV de volumen, el cual no está contenido ni en el volumen límite $1/2d$ ni dentro del radio de vecindad del centro de otra molécula es:

$$\frac{N dV}{V - \frac{4}{3} \pi d^3 (N_0 - 1)}$$

La probabilidad de que dV elegido al azar caiga dentro de cualquier esfera en particular es:

$$\frac{\frac{4}{3} \pi d^3}{V}$$

así que la probabilidad de que dV no este en cualquiera de las $N_0 - 1$ esferas es:

$$1 - \frac{2/3 \pi d^3 (N_0 - 1)}{V}$$

La probabilidad de que una molécula se encuentre dentro del pequeño elemento dV el cual se encuentra a una distancia mayor de $1/2d$ del límite del recipiente, es calculada como el producto de las dos ecuaciones anteriores, esto es:

$$\frac{N_0 dV}{V} \frac{V - 2/3 \pi d^3 (N_0 - 1)}{V - 4/3 \pi d^3 (N_0 - 1)}$$

Y vemos que esta expresión es equivalente a:

$$\frac{N_0 dV}{V - b}$$

donde:

$$b = 2/3 N_0 \pi d^3$$

El principio en que se basa la segunda corrección de Van Der Waals es como sigue:

Suponemos que cuando dos moléculas están cerca, aunque no en contacto, las fuerzas entre las moléculas, a pesar de ser pequeñas no las podemos considerar despreciables. En otras palabras, suponemos que una molécula en un gas está sujeta a fuerzas de cohesión actuando entre ella y las moléculas vecinas.

Cuando una molécula se encuentra cercana a la pared del recipiente; no habrá una distribución homogénea de moléculas en torno a ella, dando como consecuencia que el lado de ella donde la concentración sea mayor será atraído hacia el seno de la masa molecular dando como consecuencia una disminución en la presión ejercida contra las paredes

del recipiente, ésto es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \Delta P$$

Tenemos aquí que la presión ejercida por las moléculas será la suma de las fuerzas que ejercen las moléculas por unidad de área, - y ésto por supuesto será proporcional a la densidad de moléculas, pero por otro lado también el número de moléculas de la capa límite del recipiente que sufren fuerzas de atracción es proporcional a ρ . Por consiguiente $\Delta P \sim \rho^2$. Pero ρ es inversamente proporcional al volumen ocupado por una cierta cantidad de gas y tenemos entonces que:

$$P = \frac{a}{V^2}$$

Donde V es el volumen molar del gas y a es un coeficiente de proporcionalidad cuyo valor es dependiente de las fuerzas de atracción intermoleculares.

Finalmente llegamos a la modificación de Van Der Waals donde se han tomado en cuenta tanto las fuerzas atractivas como las repulsivas entre las moléculas, y se ha visto que concuerda con los datos experimentales una vez que han sido determinadas las constantes.

La forma final de la ecuación es:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

Donde las constantes a y b son valores particulares para cada gas y cuyas unidades son congruentes dimensionalmente con la presión y el volumen respectivamente.

CONDICIONES DE VAN DER WAALS.

Como ya he dicho, los experimentos de Andreus en 1869 empieza

ron revelando que parecía ser que todos los gases poseían una temperatura límite, en la cual por más presión que se aplicase no podría alcanzarse jamás el estado líquido, y esa temperatura se denominó temperatura crítica. La presión ejercida en esas condiciones sería la presión crítica y el volumen, el volumen crítico, y éstos valores son constantes y característicos de cada sustancia y se conocen como constantes críticas.

Ahora sabemos que cuando la temperatura es suficientemente alta la energía cinética de translación molecular excede la máxima energía potencial de atracción entre las moléculas, de modo que el estado de agregación líquido no puede existir. La temperatura a la cual la energía cinética excede a la máxima potencial es precisamente la temperatura crítica.

Conociendo las tres constantes críticas para una determinada sustancia podemos interrelacionarlas entre sí por medio de la ley de los gases - en donde aparecerá un parámetro de ajuste que incluirá todos los factores que puedan intervenir en la desviación del modelo real, a tal parámetro lo designaremos como z_c y es el factor de compresibilidad crítico

$$P_c V_c = z_c R T_c$$

El hecho de que a condiciones igualmente distantes de los estados críticos muchas de las propiedades de las diferentes sustancias estaban relacionadas de una forma similar, guió a Van Der Waals al concepto de condiciones reducidas, y definió:

$$T_r = T/T_c \quad P_r = P/P_c \quad \text{y} \quad V_r = V/V_c$$

Al empezarse a apartar de las ecuaciones ideales los experi-

mentos de calcular las propiedades en los fluidos, se empezó a llegar a una serie de conclusiones experimentales, que sirvieron de base para la elaboración de toda una nueva teoría que explicase el comportamiento real de los fluidos puros y que sirviera de piedra angular al importante sistema de las mezclas multicomponentes que empezó por los trabajos hechos por Van Der Waals en 1890 en su "Theory of Binary Solutions" que apareció en los "Archives Néerlandaises" y que fue otra de las grandes aportaciones de Van Der Waals y que siguieron con Gibbs y otros grandes investigadores.

Estas conclusiones experimentales pueden resumirse como sigue

1.- Cuando la presión de un gas se reduce a temperatura constante, nos acercamos al comportamiento ideal, y a medida que la presión se acerca a cero el producto pV se aproxima a RT , ésto es:

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (\text{para } p=0)$$

2.- Cuando crece la temperatura del gas a presión constante nos acercamos al comportamiento ideal, ajustando únicamente, por cualquier disociación molecular debida a la temperatura.

3.- En el punto crítico sobre la línea isotérmica crítica, tanto la primera como la segunda derivada de la presión con respecto al volumen es cero.

4.- Las líneas isométricas que relacionan p con T a $V=\text{cte.}$ son casi lineales excepto a bajas temperaturas y altas densidades. Las pendientes límites cuando crece la temperatura son R/V . Para bajas densidades la relación lineal es válida para temperaturas y presiones inferiores a las que se exigen a volúmenes molares pequeños, ésto es:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R/V \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

5.- Las curvas isobáricas se convierten en rectilíneas a temperaturas elevadas con pendientes R/P , ésto es:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R/P \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) = 0$$

6.- Las líneas isobaricas e isotérmicas son discontinuas al pasar - del estado gaseoso al líquido para valores de presión y temperatura - inferiores a los valores críticos.

A partir de ésto podemos ver la necesidad de calcular experi- mentalmente los valores de p_c , T_c y V_c de modo de apoyarse en ellos en los cálculos de a y b en la ecuación de Van Der Waals, así como para - poder calcular también T_r , P_r y V_r .

De acuerdo con la ecuación de estado propuesta por Van Der - Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Y con la condición 3 para el punto crítico tenemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

De donde:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$4 \quad a = 3P_c V_c^2 = 27R^2 T_c^2 / 64P_c = (9/6) RT_c V_c$$

$$b = V_c / 3 = RT_c / 8P_c$$

Que son la forma que sugiere Van Der Waals para calcular esos valores para las constantes particulares a y b . Un método más exacto de

determinación de estas constantes consiste en la medición de la relación que existe entre la relación del gas y la temperatura para un volumen definido, y para ello es necesario investigar experimentalmente de modo de investigar la relación $p = f(T)$ y entonces encontrar:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

De la ecuación de Van Der Waals deducimos que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R / (V - b)$$

donde

$$b = V - R / \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Y después sustituimos este valor en la ecuación de Van Der Waals para obtener el valor de a :

$$a = V^2 \left[T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right]$$

La ecuación de Van Der Waals fué capaz de explicar de una forma muy justificada cambios relativos a la densidad de los gases debido a la temperatura y a la presión, así como también daba una explicación adecuada al paso líquido-gas y gas-líquido. Sin embargo nos encontramos con la existencia de desviaciones en esta ecuación cuando es contrastada cuantitativamente con la experimentación real.

Una de las primeras cosas que es observada, es que las constantes a y b no son en general constantes, sino que se ha visto que dependen de la temperatura, con esto el primer ajuste que se ocurre a la ecuación es introducirlas no con el sentido de constantes que le quiso dar Van Der Waals, sino que habrá que encontrar una relación más apropiada entre ellas y la temperatura de modo que vaciarlas en la ecuación como funciones de la temperatura en primera instancia, y después

que hallamos tenido más información experimental buscar qué otros parámetros posibles de orden secundario y terciario intervienen y hacer además un análisis de la importancia o peso que puedan tener al compararlos con la desviación que aporta la temperatura, además aquí es donde debemos tener cuidado, en la búsqueda de más parámetros, porque puede pasar que los sucesos que hagan las aportaciones a las desviaciones -- sean tan sutiles que hallan pasado desapercibidos y hubiesen sido considerados en la errónea medición de otros parámetros anteriores.

Otra cosa que se ha visto que no concuerda con la realidad en esta ecuación está ligada a los valores de los parámetros críticos P_c , T_c y V_c .

Las ecuaciones encontradas para estos parámetros en términos de las constantes de Van Der Waals deberían dar lugar a una relación - muy general de la forma:

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

La cual debe ser independiente de la naturaleza de la sustancia de que se trate, pero en la práctica vemos que el valor promedio de la segunda relación realmente oscila entre 0.20 y 0.30.

Sin embargo a pesar de que existen otras ecuaciones de estado más exactas que la de Van Der Waals, las cuales incluyen más parámetros de ajuste, su sentido físico no es tan claro como en la ecuación de Van Der Waals.

EL VIRIAL

Cuando consideramos las fuerzas intermoleculares por medio de la mecánica estadística, las relaciones entre la presión, el volumen y la temperatura para un gas se representan en función de los llamados coeficientes del virial. Estos coeficientes representan que tanto se desvían los fluidos bajo el punto ideal debido a las fuerzas intermoleculares.

Discutiré primeramente las propiedades estadísticas de un sistema compuesto de muchas partículas como es el caso de un gas.

Considerando primero por simplicidad un sistema compuesto de dos partículas m_1 y m_2 con posiciones respectivamente \bar{r}_1 y \bar{r}_2 . Definimos la cantidad escalar:

$$A = m_1 \bar{v}_1 \bar{r}_1 + m_2 \bar{v}_2 \bar{r}_2 = \sum m_i \bar{v}_i \bar{r}_i$$

Donde v_1 es la velocidad de la partícula:

Derivando con respecto al tiempo tenemos:

$$dA/dt = m_1 (d\bar{v}_1/dt) \cdot \bar{r}_1 + m_1 \bar{v}_1 \cdot (d\bar{r}_1/dt) + m_2 (d\bar{v}_2/dt) \cdot \bar{r}_2 + m_2 \bar{v}_2 \cdot (d\bar{r}_2/dt)$$

De donde

$$dA/dt = (m_1 \bar{a}_1 \cdot \bar{r}_1 + m_2 \bar{a}_2 \cdot \bar{r}_2) + (m_1 \bar{v}_1^2 + m_2 \bar{v}_2^2)$$

Y entonces

$$dA/dt = 2E_k + (m_1 \bar{a}_1 \cdot \bar{r}_1 + m_2 \bar{a}_2 \cdot \bar{r}_2)$$

Sabemos que para dos partículas $\bar{F}_{12} = -\bar{F}_{21}$ son la fuerza que ejerce una sobre la otra y

$$m_1 \bar{a}_1 = \bar{F}_1 + \bar{F}_{12}, m_2 \bar{a}_2 = \bar{F}_2 + \bar{F}_{21}, \bar{r}_1 - \bar{r}_2 = \bar{r}_{12}$$

Tenemos

$$m_1 \bar{a}_1 \cdot \bar{r}_1 + m_2 \bar{a}_2 \cdot \bar{r}_2 = (\bar{F}_1 + \bar{F}_{12}) \cdot \bar{r}_1 + (\bar{F}_2 + \bar{F}_{21}) \cdot \bar{r}_2$$

$$\begin{aligned} & \overline{F_1 \cdot \overline{r_1}} + \overline{F_2 \cdot \overline{r_2}} + \overline{F_{12} (\overline{r_1} - \overline{r_2})} = \\ & \overline{F_1 \cdot \overline{r_1}} \pm \overline{F_2 \cdot \overline{r_2}} + \overline{F_{12} \cdot \overline{r_{12}}} \end{aligned}$$

$$y, \quad dA/dt = 2E_k + (\overline{F_1 \cdot \overline{r_1}} + \overline{F_2 \cdot \overline{r_2}} + \overline{F_{12} \cdot \overline{r_{12}}}) = 2E_k + B$$

Donde por simplicidad le hemos llamado B a lo encerrado en - el paréntesis; tomando promedio:

$$(dA/dt)_{prom} = 2E_{k_{prom}} + B_{prom}$$

Recordando que el tiempo promedio para un intervalo γ de una cantidad $f(t)$ que depende del tiempo, es definido como:

$$f(t)_{prom} = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\gamma} f(t) dt$$

de donde

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{prom} = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\gamma} \frac{dA}{dt} dt = \frac{A - A_0}{\gamma}$$

Vemos que si el tiempo γ es muy grande y A no se incrementa indefinidamente con el tiempo, la cantidad $(A - A_0)/\gamma$ se puede hacer tan pequeña que puede ser considerada como cero.

Entonces al tener $(dA/dt)_{prom} = 0 \therefore 2E_{k_{prom}} = -B_{prom}$ y

$$E_{k_{prom}} = -\frac{1}{2} (\sum \overline{F_i \cdot \overline{r_i}} + \sum \overline{F_{ij} \cdot \overline{r_{ij}}})_{prom}$$

Donde la primera sumatoria se refiere a las fuerzas externas actuando sobre cada partícula y la segunda sumatoria a las fuerzas internas.

Esta ecuación es llamada el teorema del virial de un sistema de partículas.

Cuando analizamos ésto para el caso de un gas, por ecuación de estado queremos decir aquella que describe la relación entre las -- cantidades macroscópicas tales como la presión, el volumen y la temperatura que describen el estado de un sistema. Por supuesto, esas cantidades macroscópicas no son otra cosa que el resultado estadístico de la estructura interna del sistema, y en base de conjeturas fundamentales deberíamos entrar en disposición de establecer la correlación entre la estructura interna y el comportamiento macroscópico.

Haciendo el análisis para un gas de modo de establecer su ecuación no es muy difícil mostrar que:

$$\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{V}_i = -3PV$$

Y tenemos entonces de la ecuación para $E_{K_{prom}}$ que:

$$E_{K_{prom}} = \frac{2}{3} PV - \frac{1}{2} (\sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{V}_{ij})_{prom.}$$

$$PV = \frac{2}{3} E_{K_{prom}} + \frac{1}{3} (\sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{V}_{ij})_{prom.}$$

El promedio de energía cinética de una molécula es $1/2 m v_{rms}^2$ y el promedio de energía de todas las moléculas del gas es $E_{K_{prom}} = N(1/2 m v_{rms}^2)$ donde N es el número total de moléculas.

Substituyendo tenemos:

$$PV = \frac{1}{3} N m v_{rms}^2 + \frac{1}{3} (\sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{V}_{ij})_{prom.}$$

La cual relaciona las propiedades macroscópicas con propiedades microscópicas tales como m , v_{rms} y F_{ij} .

Si asumimos que la temperatura absoluta de un gas es directamente proporcional al promedio de energía cinética de una molécula te-

nemos:

$$\frac{3}{2}KT = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 \quad \text{ó bien} \quad KT = \frac{1}{3} m v_{rms}^2$$

De donde k es la constante de Boltzmann, y tenemos que la ecuación para pV se convierte en:

$$pV = NKT + \frac{1}{3} \left(\sum F_{ij} \cdot r_{ij} \right)_{prom.}$$

Que es la ecuación de estado, en la que aun falta evaluar el último término, el cual depende de las fuerzas intermoleculares, y para evaluarlo debemos hacer algunas conjeturas a cerca de esas fuerzas intermoleculares.

Sabemos que desde el punto de vista de un análisis ideal en un modelo gaseoso la relación pV/RT para un mol de gas es la unidad, - sin embargo como sabemos que a medida que $p \rightarrow 0$ (ó $1/V = 0$), lo que le hemos llamado coeficiente de compresibilidad (z) tiende a uno, al efectuar una descripción empírica del estado gaseoso es conveniente considerar a z como una función de la presión y expandirla en una serie de potencias que tengan como base las condiciones $p = 0$ (ó $1/V = 0$), esto es:

$$\frac{pV}{RT} = z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Estas se conocen como ecuaciones viriales de estado y B, C, D,..... Se conocen como primer, segundo, tercero, etc. coeficientes viriales, siendo funciones de la temperatura.

Los coeficientes del virial calculados con datos experimentales estan relacionados con las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión expresadas en función de las distancias intermoleculares, cuando en estas fuerzas predomina la atracción las contribuciones serán negativas, y cuando sean repulsivas positivas.

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad \text{o bien}$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Como ya dijimos los coeficientes del virial son funciones de la temperatura para gases puros mientras que para mezclas son funciones tanto de la temperatura como de la composición.

Al comparar las dos series infinitas anteriores vemos que los coeficientes están relacionados por:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D + 2B^3 - 3BC}{(RT)^3} \dots \dots \text{etc.}$$

Y si en la ecuación 2 nos limitamos únicamente a los dos primeros términos y si además consideramos que $\frac{b}{B} \ll 1$, entonces para $B = bRT - a$, la ecuación se transforma en la de Van Der Waals.

Vemos también que podemos poner la ecuación de Van Der Waals como:

$$Z = \frac{1}{1 - (b/V)} - \frac{a}{RTV}$$

Donde la expansión binomial para $[1 - (b/B)]^{-1}$ es:

$$\frac{1}{1 - (b/B)} = 1 + b/B + b^2/V^2 + b^3/V^3 + \dots$$

Que es la forma virial de la ecuación de estado de Van Der Waals.

La Geometría Molecular, así como los momentos polares que se presentan en el análisis de las fuerzas intermoleculares juega un papel muy importante en el establecimiento de las ecuaciones con coeficientes

viriales.

Por ejemplo, para moléculas esféricas rígidas, donde suponemos que no hay energía de atracción, tenemos la ecuación virial:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} + 0.625\left(\frac{b}{V}\right)^2 + 0.287\left(\frac{b}{V}\right)^3 + 0.115\left(\frac{b}{V}\right)^4$$

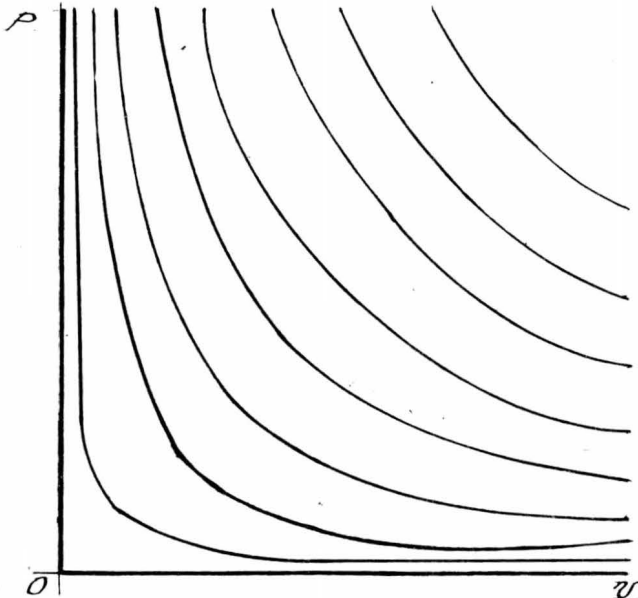
LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Debido a que para gases diferentes las magnitudes a , b , y las constantes críticas p_c , V_c y T_c son distintas, las líneas isotérmicas a una misma temperatura también varían.

Sabemos por otro lado que para un gas ideal, la relación entre la presión, el volumen y la temperatura esta expresada por la ecuación.

$$PV = NRT$$

Para hacer una representación de esta relación por medio de líneas isotérmicas, tomamos p y V en los ejes rectangulares y dibujamos las curvas obtenidas al asignarle diferentes valores constantes a la temperatura en la ecuación anterior. Las curvas halladas forman un conjunto de hipérbolas rectangulares (fig.), y esas son las isotermas de un gas ideal.



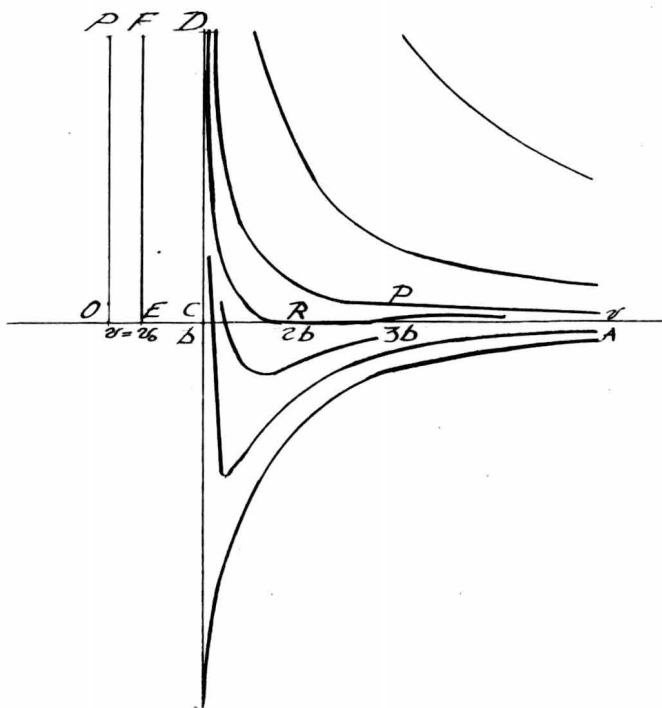
Consideremos ahora las curvas isotérmicas que corresponderían a un gas que siguiera la ecuación de Van Der Waals $(p \pm a/V^2)(V-b) = NRT$.

Notamos primeramente que si el conjunto anterior de curvas lo recorremos una distancia b paralela al eje V , dará un conjunto de isothermas representadas por la ecuación.

$$p(V-b) = NRT$$

Y si además dibujamos cada ordenada a una distancia a/V^2 paralela al eje p , obtendremos un sistema de isothermas representada por la ecuación de Van Der Waals.

Estas isothermas están mostradas en la figura, en la cual la línea AB es la curva $p = -a/V^2$, mientras que la línea BCD es $v = b$.



De la ecuación de Van Der Waals encontramos que los puntos en los cuales las curvas isotérmicas son paralelas al eje V. Esto es los puntos sobre las isothermas en los cuales $dp/dV = 0$, están en la curva:

$$p = \frac{a(V-2b)}{V^3}$$

Esta curva corta el eje V en $V = 2b$, de modo que hay una isoterma que toca el eje V en este punto, y se encuentra que es la isoterma:

$$NRT = \frac{1}{4} a/b$$

En la ecuación para p, vemos que el máximo valor posible para p se encuentra dado por:

$$V = 3b, \quad p = a/27b^3$$

De modo que en el punto de esas coordenadas (P en la figura) la isoterma a través del punto debe tener dos puntos coincidentes en los cuales $dp/dV = 0$ y por lo tanto tiene un punto de inflexión con una tangente horizontal.

Esta isoterma particular esta dada por:

$$NRT = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

Es claro que todas las isothermas para valores de T mayores - que el dado por la ecuación tres no podrían tener puntos en los cuales $dp/dV = 0$ de modo que serán convexas por todo el eje V.

De lo anterior podemos ver claro que $dp/dV = 0$ y $d^2p/dV^2 = 0$ -- no son otras que las condiciones del punto crítico.

Lo anterior nos lleva como consecuencia lógica a buscar una

relación más general, la cual pueda predecir propiedades tales como la presión, el volumen y la temperatura para un fluido cualquiera, en base a lo anterior Van Der Waals llevó a cabo la primera generalización en:

ECUACION DE ESTADO REDUCIDA.

El tratar de ajustar las curvas isotérmicas de los gases no ideales, de modo que estas ecuaciones no dependan de la naturaleza del gas y presenten un caracter universal, nos lleva a la necesidad de utilizar parámetros tales que guarden iguales relaciones con los parámetros críticos correspondientes. En otras palabras para gases cualesquiera con relaciones correspondientes:

$$\frac{T}{T_c} = T_r \quad \frac{P}{P_c} = P_r \quad \text{y} \quad \frac{V}{V_c} = V_r$$

Deberán seguir ecuaciones de estado idénticas.

A los parámetros anteriores se les denomina parámetros o -- condiciones reducidas.

Substituyendo en la ecuación de Van Der Waals los valores de a y b en función de las magnitudes críticas tenemos:

$$\frac{P}{P_c} + \frac{3}{(V_r - V_c)^2} = \frac{8(T/T_c)}{3(V_r/V_c) - 1}$$

De donde reordenando tenemos:

$$P_r + \frac{3}{V_r^2} \quad V_r - \frac{1}{3} = \frac{8}{3} T_r$$

Ecuación que debe ser universal dado que no posee constantes características de una substancia en particular. De aquí deducimos que si dos substancias determinadas poseen dos de los tres parámetros igua

les entonces el tercer parámetro lo deben de tener igual.

En 1873 Van Der Waals define el término condición reducida, y presenta el teorema de los estados correspondientes, según el cual, bajo las mismas condiciones reducidas de temperatura y presión, todos los gases se encontrarían en estados correspondientes, o sea que poseerían factores iguales de compresibilidad y presentarían las mismas -- desviaciones sus propiedades termodinámicas respecto a su estado gaseoso ideal.

Van Der Waals enuncia este teorema para gases, y en 1899 -- Young hace una revisión más a fondo en los trabajos del continuo líquido-gas de Van Der Waals y amplía el teorema para líquidos.

Vemos que la ley de los estados correspondientes asevera que por una contracción o expansión de las escalas sobre las cuales medimos p y V podemos hacer que las isothermas de todos los gases sean exactamente las mismas. Como Rauveau⁺ ha hecho notar: Si la ley de los estados correspondientes es cierta, las gráficas en las cuales $\log p$, $\log \rho$ y $\log T$ son tabuladas una con otra, estas deben ser las mismas para todos los gases.

⁺(Journal de Phys. VI(1897) p. 432)

OTRAS ECUACIONES DE ESTADO

Al no poder usar sistemas teóricos perfeccionados para la predicción del comportamiento de los sistemas termodinámicos, una serie de investigadores empezó a trabajar en ajustes empíricos a las ecuaciones de estado, y esto trajo como consecuencia que se creara un gran cúmulo de estas ecuaciones que más o menos funcionaban en términos generales, pero que más bien habían sido calculadas a partir de casos particulares y en base a suposiciones muy restringidas y no del todo correctas. Los principales problemas con que se toparon fue el no tener formas adecuadas para el estudio de las geometrías moleculares y el no poder hacer análisis precisos en base a las manifestaciones electromagnéticas individuales moleculares, manifestaciones que a fin de cuentas modificarían las propiedades macroscópicas haciendo imposible el ajuste general de una ecuación. Esto trajo como consecuencia la creación de un sinnúmero de parámetros que trataban de considerar todas las posibles causas; pero en la medida que se fueron sofisticando estas ecuaciones, el cálculo exacto de estos parámetros se fue dificultando, llegando en un momento a tener enormes ecuaciones que tendían más y más a la perfección teórica, pero que eran imposibles de evaluar en términos de datos concretos.

En lo relativo al establecimiento de las relaciones entre los diversos parámetros, se utilizaron sistemas matemáticos tales como el análisis dimensional y la teoría de modelos, que aun cuando ya formaban una estructura conocida para los físicos, tomo un nuevo impulso ampliando sus perspectivas. Estos análisis permitían llevar a cabo de una forma congruente dichas relaciones entre parámetros.

En la historia de la ciencia, cuando las teorías Aristoteli-

cas empezaron a decaer con los nuevos enfoques dados por Galileo y la formulación matemática de la física empezada por Newton y terminada por Lagrange, Hamilton y otros más, significaron un enorme progreso en la expresión de las relaciones causales dentro de la ciencia de la mecánica, porque en lugar de las leyes imperfectas y cualitativas de la antigüedad y de la edad media, las leyes de Newton claramente representaban una clase de ley fundamentalmente nueva, que hacía posible predicciones cuantitativas precisas, que permitía una comprobación mucho más exacta de la ley y que servía como guía igualmente precisa en los esfuerzos por alterar y dominar el comportamiento de los sistemas mecánicos.

Sin embargo, la misma precisión de las leyes de Newton condujo a nuevos problemas de orden filosófico. Porque, a medida que se encontró que estas leyes eran comprobadas en dominios más y más amplios, se generalizó la idea de que tenían validez universal. Y es aquí donde tenemos un interesante desarrollo. Porque siempre que las leyes del movimiento de Newton sean aplicadas a un sistema o dominio limitado, simplemente forman la base de la ciencia de la mecánica que expresa en una forma matemática precisa las leyes causales aplicables a este sistema o dominio en particular. Al ser expresada de esta manera, evidentemente la ciencia de la mecánica no implica forzosamente una predicción completamente determinada del comportamiento futuro del universo entero. Porque además del hecho de que sólo estamos tratando un determinado sistema mecánico al que corresponde en general únicamente un grado limitado de aproximación, también debemos considerar la posibilidad de que en nuevos dominios de fenómenos o bajo nuevas condiciones que aun no han sido estudiadas en la física, es posible que se necesiten expresiones nuevas y más detalladas de las leyes de la naturaleza, que qui-

zá ni fueran posibles en función del esquema general matemático y físico que sustentan las leyes del movimiento de Newton. De aquí que la conclusión de que no hay absolutamente nada en el universo entero que no se ajuste al esquema teórico general asociado con las leyes del movimiento de Newton, evidentemente tiene implicaciones que no derivan necesariamente de la propia ciencia de la mecánica, sino más bien de la extrapolación ilimitada de esa ciencia a todos los posibles conjuntos de condiciones y dominios de fenómenos. Está claro, entonces, que tal extrapolación no se basa primordialmente en lo que se conoce científicamente. Más bien, en gran medida, es una consecuencia de un punto de vista filosófico referente a la naturaleza del mundo.

Cuando se empezaron a elaborar ecuaciones de estado se tomaron como base extrapolaciones a las leyes de Newton del tipo de las antes mencionadas, en las cuales, el error fue duramente castigado por las pruebas experimentales, cayendo en ecuaciones bien particulares que solo eran válidas en regiones específicas y para determinadas sustancias. Sin embargo fueron los errores de estas ecuaciones los que permitieron investigar ajustes teóricos que interrelacionaran las ecuaciones de estado. Mencionaré a continuación algunas de las ecuaciones empíricas calculadas, aunque no necesariamente en orden cronológico.

En general una ecuación de estado es una ecuación de la forma:

$$\phi(p, V, T, m) = 0$$

Y dado que es costumbre utilizar la unidad molar másica $m=1$, la forma usual es entonces:

$$\phi(p, V, T) = 0$$

Para propósitos prácticos es conveniente que la ecuación de estado nos de el volumen explícitamente como:

$$V = \phi(p, T)$$

Puesto que p y T son las variables independientes más generalmente usadas, sin embargo muchas de ellas han sido deducidas sobre la base de consideraciones cinéticas, y esto comunmente guía a una ecuación la cual da la presión explícitamente.

Otras ecuaciones pueden ser puramente empíricas, por ejemplo ecuaciones de la forma:

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{A}{B^2} + \frac{B}{B^3} + \frac{C}{B^4} + \dots$$

$$pV = a + bp + cp^2 + dp^3 + \dots$$

Donde A, B, a, b , etc. son funciones de la temperatura también representadas en forma empírica por ecuaciones de la forma:

$$A = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \dots$$

Analizadas desde un punto de vista meramente práctico, todas estas ecuaciones deben ser miradas como ecuaciones esencialmente empí-

ricas, y aun cuando hayan sido derivadas en base a una aplicación perfectamente racional de la teoría cinética molecular, las constantes - que en ellas aparezcan deben ser determinadas con datos estrictamente experimentales; y lo que es más, ninguna ecuación de estado puede permitirnos representar adecuadamente datos de compresibilidad que estén más allá del rango de presión y temperatura para el cual fueron determinadas las variables. En otras palabras, estas ecuaciones empíricas - son útiles para hacer estimaciones por interpolación, pero de ninguna manera serán seguras cuando deseemos extrapolar.

Los rangos de validez son dados en ocasiones con graficas - que comparan la ecuación calculada con la ecuación ideal teórica, y otras veces se hace mención de las presiones, volúmenes o temperatura - para las cuales se ha observado que la ecuación avala los resultados - experimentales obtenidos.

ECUACION EMPIRICA DE ESTADO DE KARMERLINGH ONNES.

Siguiendo los trabajos originales de Kamerlingh Onnes introducimos la cantidad K definida para cualquier gas por:

$$K = \frac{RNT_c}{P_c V_c}$$

Donde K es un número adimensional, y de acuerdo con la ecuación de Van de Waals, K es 2.66, aunque el valor encontrado para gases reales oscila alrededor de 3.7, poniendo además:

$$v_k = \frac{v}{K}$$

Con esta notación, la ecuación de Van der Waals se reduce a:

$$\left(P + \frac{27}{64 v_k^2} \right) \left(v_k - \frac{1}{8} \right) = t$$

La cual puede ponerse también en la forma:

$$P v_k = \frac{t}{1 - \frac{1}{8 v_k}} - \frac{27}{64 v_k} = t \left\{ 1 + \frac{1}{v_k} \left(\frac{1}{8} - \frac{27}{64 t} \right) + \frac{1}{64 v_k} + \frac{1}{512 v_k^3} + \dots \right\}$$

Donde fue observado por innumerables investigadores que la ecuación de este tipo no es adecuada para representar los diversos estados de un gas, de modo que Karmmerlingh Onnes asumió una forma empírica más general:

$$P v_k = T \left(1 + \frac{B}{v_k} + \frac{C}{v_k^2} + \frac{D}{v_k^4} + \frac{E}{v_k^6} + \frac{F}{v_k^8} \right)$$

Donde B, C, D son así mismo series de la forma

$$B = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^3} + \frac{b_5}{t^4}$$

Y esta expansión contiene no menos de 25 coeficientes ajustables. Si la ley de Van der Waals fuera válida, todos estos coeficientes deberían desaparecer excepto b_1, c_1, d_1, f_1 y b_2 , los cuales están dados en el siguiente esquema.

	1	2
$10^3 b$	125.000	-416.666
$10^4 c$	156.25	0.0
$10^5 d$	195.3125	0.0
$10^7 e$?	0.0
$10^8 f$?	0.0

En la cual los valores para e_1, f_1 no han sido puestos debido a que no pueden ser determinados por comparación con la ecuación 4 a causa de la omisión de términos en v^{-4}, v^{-7} , etc. en la ecuación 5.

Si la ley de Van der Waals no fuera válida, pero lo fuera la ley de los estados correspondientes, los coeficientes de las expansiones dadas por las ecuaciones 2 y 3, deberían de ser los mismos para todos los gases.

Y Kamerlingh Onnes encuentra que una ecuación más general de estado del tipo de:

$$p = f(t, v)$$

En la que los coeficientes en f son independientes de la naturaleza del gas, puede ser obtenida, y con la cual podemos expresar -

con precisión justa, las observaciones de Amagat, sobre el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y $C_4H_{10}O$ así como también las de Ramsay y Young sobre $C_4H_{10}O$ y la de Young sobre isopentano C_5H_{12} . Los coeficientes que se encontraron en esta ecuación son los siguientes:

	1	2	3	4	5
$10^3 b$	117.796	-228.038	-172.891	- 72.765	- 3.172
$10^6 c$	135.580	-135.788	295.908	160.949	51.109
$10^5 d$	66.023	-19.968	-137.157	55.851	-27.122
$10^7 e$	-179.991	668.583	490.683	97.940	4.582
$10^9 f$	142.348	-547.299	508.536	-127.736	12.210

La circunstancia de que la misma ecuación de estado es válida para los seis gases mostro la amplia aplicación de la ley de los estados correspondientes.

Kamerlingh Onnes sugirió además que la ley de Van der Waals se debe esperar que describa con mayor precisión cuando se aplica a un gas en el cual las condiciones moleculares contempladas sean lo más cercanas posibles a aquellas establecidas por Van der Waals. Y se encontró al examinar las líneas isotermas del Helio que pueden ser representadas con precisión entre los $100^{\circ}C$ y $-217^{\circ}C$ por las ecuaciones

La cual es simplemente la ecuación de Van der Waals ajustada para la inclusión de las correcciones de Boltzmann de segundo orden.

Es de notar que el valor de T_c para el caso del Helio es muy baja, cerca de los 5.3°K , de modo que el rango de temperaturas estudiadas por el profesor Kamerlingh Onnes es cerca de $T = 10$ a $T = 70$, y para estos altos valores de T es inevitable que la ecuación de Van der Waals debería de ser una buena aproximación en cualquier caso.

ECUACION DE ESTADO DE CLAUSIUS

De los muchos intentos que se llevaron a cabo para mejorar la ecuación de Van der Waals, por medio de la introducción de constantes de ajuste de modo de hacer la ecuación lo más cercana a la realidad experimental, quizás la mejor de estas ecuaciones fue la de Clausius

$$\left(P + \frac{a'}{T(N+c)^2} \right) (N-b) = RNT$$

Donde vemos que si $c = 0$, la ecuación es similar a la de Van der Waals, si reemplazamos la a de su ecuación por a'/T , en otras palabras, en lugar de que a sea constante, se supone que varía inversamente con la temperatura. Para algunos gases, la ecuación de Clausius, reducida en esta forma se encuentra más conveniente para la descripción de esos gases que la ecuación de Van der Waals.

Si consideramos que c no es cero y la tratamos como una constante ajustable, vemos experimentalmente que no tiende a desaparecer. La siguiente tabla muestra los valores de a' , b y c , los cuales fueron calculados por Sarrau para dar una mejor aproximación a las observaciones de Amagat.

gas	a'	b	c	c/b
nitrogeno	0.4434	0.001359	0.000263	0.19
oxigeno	0.5475	0.000890	0.000686	0.75
etileno	2.688	0.000967	0.001919	1.98
CO ₂	2.092	0.000866	0.000949	1.10

Podemos notar, que el ser cierta la ecuación de Van der Waals la ley de los estados correspondientes surge como una consecuencia necesaria, debido a que la ecuación contiene solamente dos constantes a y b, las cuales proveen las escalas sobre las cuales pueden ser medidas la presión y el volumen en coordenadas reducidas.

Por otro lado, en la ecuación de Clausius hay tres constantes separadas, a, b y c donde b y c dan las escalas en las cuales debemos medir el volumen: y esas escalas convergen solamente si b y c permanecen constantes o en una relación constante entre ellas. Así, si se cumple la ley de los estados correspondientes, la razón c/b debería ser la misma para todos los gases. La última columna de la tabla anterior muestra que no hay una aproximación a una constante en los valores de c/b, de ahí que la ley de los estados correspondientes deba seguir evolucionando.

Claüsius originalmente obtuvo se ecuación como un esfuerzo de aplicar las observaciones de Andrews sobre el dióxido de carbono. Y se encontró que que esta formula estaba de acuerdo con las observaciones del dióxido de carbono a altas densidades, pero que a bajas densidades era de esperarse que la ecuación de Van der Waals diera mejores Resultados. Y encontró posteriormente que aunque la ecuación tenía un éxito parcial en la descripción del dióxido de carbono, fracasaba para otros gases, y entonces surgió una forma más general

$$9 \quad \left\{ P + \left(\frac{a'''}{V^{n-1}} + a'''T \right) \frac{1}{(N+C)^2} \right\} (V-b) = NRT$$

La cual contiene 5 variables ajustables. Para el dióxido de

carbono se encontró que $n = 2$ y $a''' = 0$, de modo que 9 se reduce a 8, pero para otros gases n y a''' poseían un valor que no se aproximaba a los anteriores. Por ejemplo Clausius encontró que para el eter $n = 1.192$ - para el valor del agua $n = 1.24$

ECUACION DE ESTADO DE DIETERICI

Por medio de un análisis más o menos a fondo de las posibles correcciones de carácter intermolecular a la ley de Boyle, Dieterici sugirió la ecuación:

$$10. \quad P = \frac{RNT}{V-b} e^{-\frac{a}{RNTV}}$$

Teóricamente esta ecuación tiene exactamente el mismo rango de validez de la ley de Van Der Waals siendo verdadera solamente para el primer orden de cantidades pequeñas. Si la ecuación (10) fuera válida a través del rango entero de presión, volumen y temperatura, las ecuaciones dadas para el punto crítico:

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0$$

serían:

$$11. \quad \frac{1}{(V-b)} - \frac{a}{RNTV^2} = 0 \quad 12. \quad \frac{1}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RTNV^3} = 0$$

De las cuales obtenemos para el punto crítico:

$$13. \quad v_c = 2b$$

de modo que:

$$\frac{a}{RNT} = 4b$$

$$14. \quad P_c = \frac{RNTc}{b} e^{-2}$$

y tenemos para la razón K

$$15. \quad K = \frac{RNTc}{P_c v_c} = \frac{1}{2} e^2 = 3.695$$

Y se ha visto aparentemente que los valores de v_c y K dados por (14) y (15) están en mejor acuerdo con la experiencia que los valores de $3b$ y 2.66 dados por la ecuación de Van Der Waals. Y así, aun

que la ecuación (10) tiene la misma validez que la ecuación de Van Der Waals dentro del rango en que estas ecuaciones son aplicables se ha visto que sigue más de cerca el comportamiento cuando nos salimos de dicho rango.

Al substituir los valores de T_c , p_c y V_c en la ecuación (10) se encuentra que:

$$16. \quad p(2v-1) = T e^{2(1-1/v)}$$

Donde, tomando logaritmos, multiplicando por v y despreciando el término $(b/v)^2$ tenemos:

$$17. \quad \frac{p}{RNT} = v \log \left(\frac{RNT}{pv} \right) + b$$

De modo que las pequeñas cantidades de primer orden: $v \log \left(\frac{RNT}{pv} \right)$ deberían ser constantes a lo largo de cualquier isoterma, de modo que resulta el mismo resultado que se obtiene por medio de la ecuación de Van Der Waals.

La tabla 1 da los valores correspondientes de p y v observados en la temperatura crítica del isopentano, estas mediciones fueron hechas por Young. Esta temperatura de acuerdo con Young es el 187.8°C , el volumen crítico es de 4.266 cm^3 para un gramo de gas, y el valor de K es de 3.739. Los valores de p en la tercera columna fueron calculados por Dieterici de la ecuación (16) y los de la cuarta columna salieron de las observaciones de Young.

De ahí aparece que $v \log \frac{RNT}{pv}$ es aproximadamente constante para todas las presiones menores de 12 atmosferas, dentro del rango en que estas aproximaciones de primer orden son válidas. Hay por lo tanto una buena aproximación entre los valores observados y los calcu

lados para p más allá de este rango, indicando una considerable presi
ción para la ecuación de estado.

ISOTERMAS CRITICAS DEL ISOPENTANO

Volumen v_1 por gramo	Presión p_1 mm. de Hg.	Presión p_1 calculada	$\log \frac{RNT}{pv}$
2.4	49080	42730	1.271
2.5	40560	35810	1.486
2.6	34980	32090	1.669
2.8	28940	28390	1.938
3.0	26460	26780	2.103
3.2	25490	26000	2.205
3.6	25050	25420	2.326
4.0	25020	25320	2.402
4.3	25010	25300	2.447
4.6	25000	25300	2.483
5	24990	25240	2.520
6	24840	24880	2.564
7	24400	—	2.577
8	23710	23400	2.582
9	22930	—	2.576
10	22040	21590	2.575
12	20300	19850	2.568
15	17980	17540	2.548
20	14840	14560	2.564
30	10950	10770	2.526
40	8570	8508	2.624
50	7068	7025	2.625
60	6001	5978	2.652
80	4614	4604	2.680
90	4132	4127	2.637
100	3750	3740	2.680

tabla 1

ECUACION DE ESTADO DE BEATTIE-BRIDGEMAN.

Esta ecuación es una de las más ampliamente usadas:

$$P = \frac{RT(1 - c/vT^3)}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0}{v^2} \left(1 - \frac{a}{v} \right)$$

Donde a , A_0 , b , B_0 , y c son constantes arbitrarias, las cuales deben ser evaluadas a partir de datos experimentales, los rangos de validez de la ecuación están en función de los rangos en que fueron evaluadas las constantes. Originalmente Beattie y Bridgeman aplicaron la ecuación a unos 10 gases en un rango de presiones que iba de 100 a 200 atmósferas, y en unas densidades cercanas a las densidades críticas, y el rango de desviación observado no iba más allá del 0.18%.

Las 5 constantes son características para cada gas en particular. Los métodos de valoración de estas constantes son discutidos por Beattie-Bridgeman y por Deming y Shupe⁺.

Se puede demostrar que la ecuación de Beattie-Bridgeman representa cualitativamente el comportamiento característico de un gas real, pero es interesante hacer notar aquí, que esta ecuación no se ajusta a los datos experimentales en el punto crítico. Por ejemplo, para anhídrido carbónico, los valores de las constantes críticas calculados experimentalmente son:

$$T_c = 31.1^\circ \text{C}$$

$$P_c = 73.0 \text{ atm}$$

$$V_0 = 0.0955 \text{ lt/mol}$$

Y utilizando la ecuación de Beattie-Bridgeman resultaron:

$$V_0 = 0.0533 \text{ Lt/mol}$$

$$P_c = 108 \text{ atm.}$$

En estos calculos vemos que la ecuación guía a errores significativos a medida que nos acercamos a las condiciones críticas. podemos decir en términos generales que la ecuación es apropiada para densidades inferiores a 5 moles por litro, pero sería un error extrapolar a los valores críticos.

Haré ahora un examen de la ecuación:

Rearreglando la ecuación en la siguiente forma tenemos:

$$PV = RT + \frac{\beta}{v} + \frac{\gamma}{v^2} + \frac{S}{v^3}$$

Donde β, γ y S son funciones de la temperatura:

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0b + 2A_0 - \frac{RB_0c}{T^2}$$

$$S = \frac{RB_0bc}{T^2}$$

Y esto se conoce como la forma virial de la ecuación de estado.

Cuando $p \rightarrow 0$, $v \rightarrow \infty$, y todos los términos con v en el denominador serán despreciables, y la ecuación se reduce a la forma de gas ideal:

$$PV = RT$$

Por otra parte sabemos que:

$$\frac{RT}{P} - v = \alpha = -\frac{\beta}{Pv} - \frac{\gamma}{Pv^2} - \frac{S}{Pv^3}$$

Cuando $1/v \rightarrow 0$, $Pv \rightarrow RT$ y entonces:

$$\alpha = -B_0 + \frac{A_0}{RT} + \frac{C}{T^3}$$

De donde vemos que α no es cero sino una cantidad finita y una función de la temperatura, de acuerdo con los datos experimentales.

Diferenciando la ecuación de estado con respecto a p a temperatura constante tenemos que poniendo $V=\infty$ o $p=0$ obtenemos:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T = \frac{\beta}{RT} = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C}{T^3}$$

Cuando aplicamos los criterios de punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$

Nos guían a dos ecuaciones simultáneas que dan una solución única para la temperatura (y por supuesto para la presión también).

Por diferenciación de la ecuación de estado, encontramos:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = \frac{-6 \left[\frac{CA_0}{RT^4} \{V + B_0 (1 - b/V)\} \right]}{T^4}$$

Para la mayoría de las condiciones de V y T se puede mostrar que es un número pequeño negativo, que se acerca a cero (isométricas-lineales) como un límite cuando $T \rightarrow \infty$ para todos los volúmenes o como $V \rightarrow 0$ para todas las temperaturas.

Así vemos que la ecuación de Beattie-Bridgeman es un criterio muy importante impuesto a cualquier ecuación de estado para el comportamiento conocido de los gases.



QUIMICA

Constantes de la ecuacion de estado de Beattie-Bridgeman

Gas	A_0	a	B_0	b	$C \times 10^4$	Rango de Temp °C	Presion Máxima atm.	Volumen mínimo cc./g.- mol
He	0.0216	0.05989	0.01400	0.0	0.0040	400 a -252	102	100
Ne	0.2125	0.02196	0.02060	0.0	0.101	400 a -217	106	118
A	1.2907	0.023280	0.03931	0.0	5.99	400 a -150	119	167
He <small>He bajo crítica</small>	0.1975	0.00506	0.02090	0.04359	0.0509	200 a -299	103	100
He <small>He sobre crítica</small>	0.12409	0.05618	0.02022	0.00722	2.00	300 a -70	1000	65
He <small>He sobre crítica</small>	0.12409	0.05618	0.01750	0.01968	2.00	300 a -70	1000	37
N ₂	1.3945	0.02617	0.05096	0.00691	4.20	400 a -149	139	182
N ₂ [*]	1.2517	0.01866	0.04603	0.02887	6.16	400 a -70	1000	89
O ₂	1.4911	0.02562	0.04629	0.00420	4.80	100 a -117	103	111
Aire	1.3012	0.01931	0.04611	0.01101	4.34	200 a -145	177	125
CO ₂	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.00	100 a 0	111	182
CH ₄	2.2749	0.01855	0.05587	0.01587	12.83	200 a 0	293	167
(C ₂ H ₅) ₂ O	31.278	0.12426	0.15446	0.11954	33.33	3.25 a -150	90	370
C ₂ H ₆	6.1520	0.04969	0.12156	0.23597	22.68	200 a 0	286	125
NH ₃	2.3930	0.17031	0.034150	0.19112	476.87	3.25 a -35	130	340
CCL ₂ F ₂	23.7	0.305	0.59	0.622	0	126 a 30	18.5	1430
C ₂ H ₄	5.8800	0.05861	0.09400	0.01915	90.00	25 a 250	193	200
C ₃ H ₈	11.9200	0.07321	0.18100	0.04293	120.00	97 a 275	305	100
n-C ₄ H ₁₀	17.7940	0.12161	0.24620	0.09423	350.00	150 a 300	118	280
n-C ₇ H ₁₆	54.520	0.206640	0.70816	0.19179	400.00	275 a 350	315	200
Iso-C ₄ H ₁₀	16.9600	0.10860	0.29200	0.08750	250.00	150 a 250	250	111
CH ₃ OH	33.309	0.29246	0.60362	0.09929	32.031			

Unidades: atm., litros, g.-moles, °K. $R = 0.08206$

ECUACION DE ESTADO DE BENEDICT-WEBB RUBIN.

Estos investigadores utilizando una serie de hidrocarburos ligeros calcularon una ecuación de estado que contiene ocho constantes, las cuales son evaluadas experimentalmente:

$$P = RT\beta + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}) P^2 + (b RT - a) P^3 + a \alpha P^6 + c P^6 \left(\frac{1 + \gamma P^2}{T^2} \right) e^{-\gamma P^2}$$

En el caso de mezclas para la ecuación de Benedict-Webb-Rubin, válida para los estados líquido y gaseoso, se dan las siguientes combinaciones de las constantes:

$$B_{0m} = \sum N_i B_{0i} \quad a_m = \left[\sum (N_i a_i^{1/3}) \right]^3$$

$$A_{0m} = \left[\sum N_i A_{0i}^{1/2} \right]^2 \quad c_m = \left[\sum N_i C_i^{1/3} \right]^3$$

$$C_{0m} = \left[\sum (N_i C_{0i}^{1/2}) \right]^2 \quad a_m = \left[\sum N_i a_i^{1/3} \right]^3$$

$$b_m = \left[\sum (N_i b_i^{1/3}) \right]^3 \quad \gamma_m = \left[\sum N_i \gamma_i^{1/2} \right]^2$$

Metano Etano Propano n-Butano

B_0	0.0426000	0.0627724	0.0973130	0.124361
A_0	1.85500	4.15556	6.87225	10.0847
$C_0 \times 10^{-6}$	0.0225700	0.179592	0.508256	0.992830
b	0.00338004	0.0111220	0.0225000	0.0399983
a	0.0494000	0.395160	0.947700	0.88231
$c \times 10^{-6}$	0.00254500	0.0327670	0.129000	0.316400
γ	0.0060050	0.0118000	0.220000	0.0340000
α	0.000124359	0.0002433	0.000607170	0.00110132

Es posible calcular las desviaciones de las propiedades termodinámicas de un fluido con respecto a los de un gas ideal a partir de una ecuación de estado, donde unicamente habrá que hacer el tratamiento termodinámico desde el punto de vista matemático, de modo de obtener relaciones tales como:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T ; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T ; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V ; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

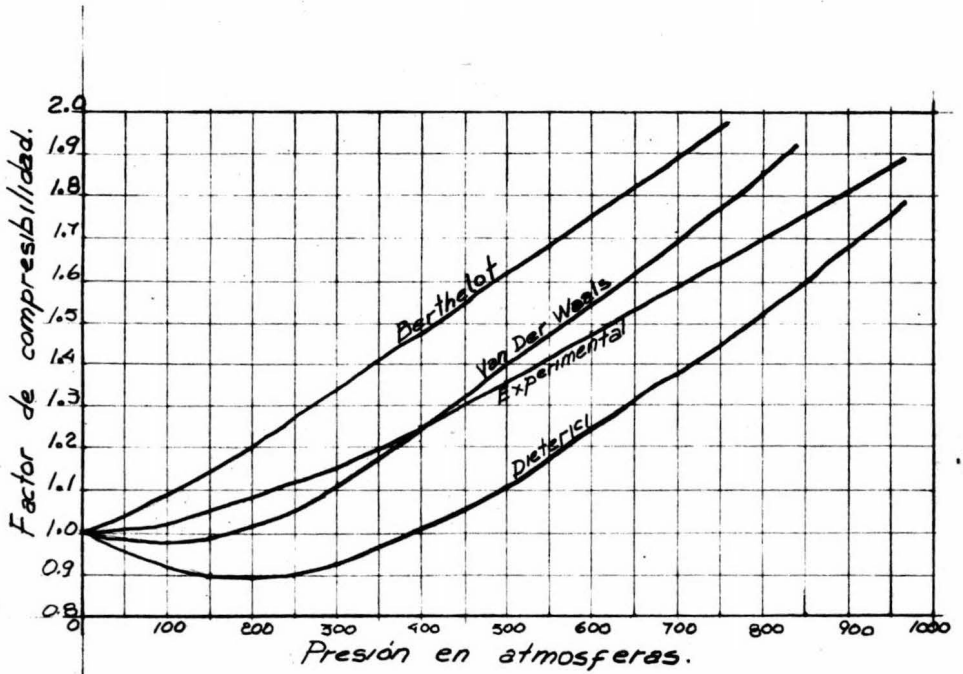
Un gran número de ecuaciones han sido propuestas (más de 100)

pero solo unas cuantas están en uso común.

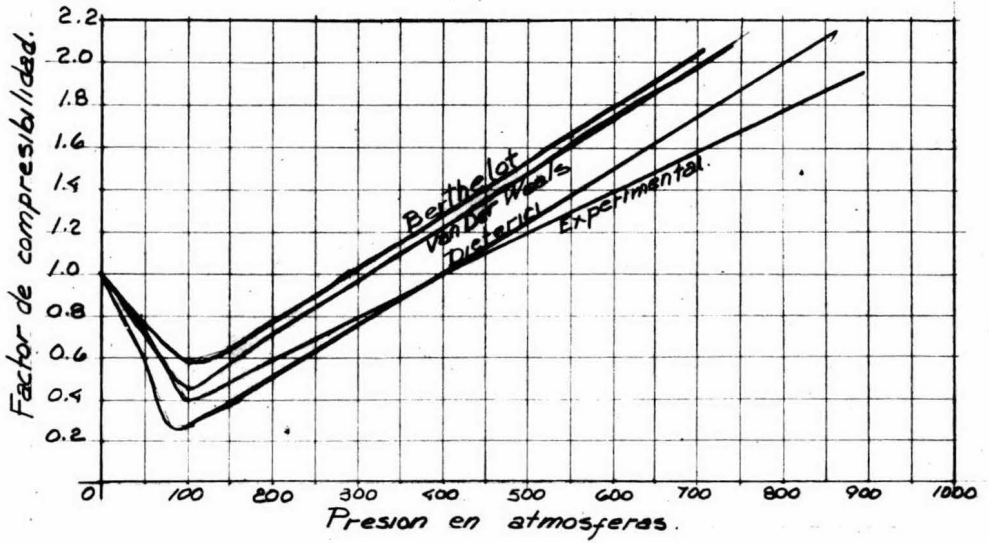
Las siguientes tablas nos daran una idea de el grado de comparación que pueden dar diversas ecuaciones para fluidos particulares.

Donde la ecuación de Berthelot viene dada por:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$$



Comparación de las ecuaciones de Berthelot, Van der Waals, Dieterici con los datos experimentales obtenidos para el Nitrogeno a 50°C



Comparación de las ecuaciones de Berthelot, Van der Waals, Dieterici con los datos experimentales obtenidos para el etileno a 40°C.

Vemos que las tres ecuaciones tienen 2 constantes, las cuales pueden ser relacionadas a las constantes críticas en igual forma que la ecuación de Van Der Waals y también las ecuaciones pueden ser puestas en forma reducida.

Las constantes a y b para las ecuaciones de Diederici y Berthelot, en términos de las condiciones críticas vienen dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} 30. \quad a &= \frac{4R^2 T_c^2}{P_c e^2} & b &= \frac{RT_c}{P_c e^2} \\ a &= \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c} & b &= \frac{RT_c}{8P_c} \end{aligned}$$

En la practica se ha visto que para la ecuación de Berthelot las siguientes ecuaciones empíricas han dado menores resultados:

$$31. \quad \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{32}{9} \quad b = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c}$$

No tenemos ningún argumento válido que se pueda hacer acerca de la precisión con las cuales esas dos ecuaciones representan los datos pVT de varios gases cuando son comparadas con la de Van Der Waals Y solo sabemos que en ocasiones alguna de ellas da mejor resultado para un gas particular o para unas condiciones determinadas.

Como ya hemos dicho, para algunas aplicaciones es más conveniente tener el volumen explícitamente. Dos ecuaciones de este tipo - están dadas por las siguientes relaciones.

$$32. \quad V = c + \frac{RT}{P} - \frac{m}{T^n} (1 - 3aP^{1/2})$$

Conocida como ecuación de Goodenough, donde c, m, n, y a son constantes empíricas.

La otra es la ecuación de Linde:

$$33. \quad PV = AT - \frac{P(C+EP)}{T^3} + P(D+FP)$$

Donde A, C, D, E, y F son constantes empíricas (notamos --- aquí que A desempeña el papel de la constante de los gases R).

Una ecuación que se cumple para un gran rango de datos experimentales, con una precisión muy buena, considerando el pequeño número de constantes empíricas que contiene es la propuesta por Keyes⁺.

$$34. \quad P = \frac{RT}{V-S} - \frac{A}{(V-l)^2} \quad \text{donde: } S = \beta e^{-\alpha/V}$$

Y α , β , A y l son constantes empíricas. Por inspección podemos ver que esta es una ecuación modificada de la forma de la ecuación de Van Der Waals.

+ Keyes, F.G., Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 323-330 (1917)

ALGUNOS AJUSTES A LA LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES..

Basandonos en el análisis previo hecho para esta teoría, vemos que de acuerdo con ella, las desviaciones de las propiedades termodinámicas de diferentes fluidos puros manifestarían las mismas desviaciones en relación a sus propiedades calculadas con un sistema teórico basado en la consideración de un estado gaseoso ideal, examinado bajo iguales condiciones reducidas de temperatura y presión, o sea deberían representar iguales factores de compresibilidad, así:

$$1. \quad Z = f(P_r, T_r)$$

Basandose en este principio se empezaron a elaborar cartas generalizadas para medir de este modo los factores de compresibilidad así como fugacidades y discrepancias en entalpía, entropía y capacidad calorífica con respecto a la conducta de un gas ideal.

Al elaborar las primeras cartas generalizadas unicamente se utilizaron unos pocos compuestos, y estas cartas estaban basadas en el comportamiento termodinámico de estos; pero estas resultaron muy discrepantes al tratar de definir las condiciones de saturación mostrando una amplia zona de incertidumbre en esta región, y esto trajo como consecuencia la necesidad de introducir un tercer parámetro que suavizara esta incertidumbre. Y dado que la mayor incertidumbre ocurría al valor de z en una vecindad del punto crítico, se eligió como tercer parámetro, el factor de compresibilidad crítico z_c que se obtiene a partir de:

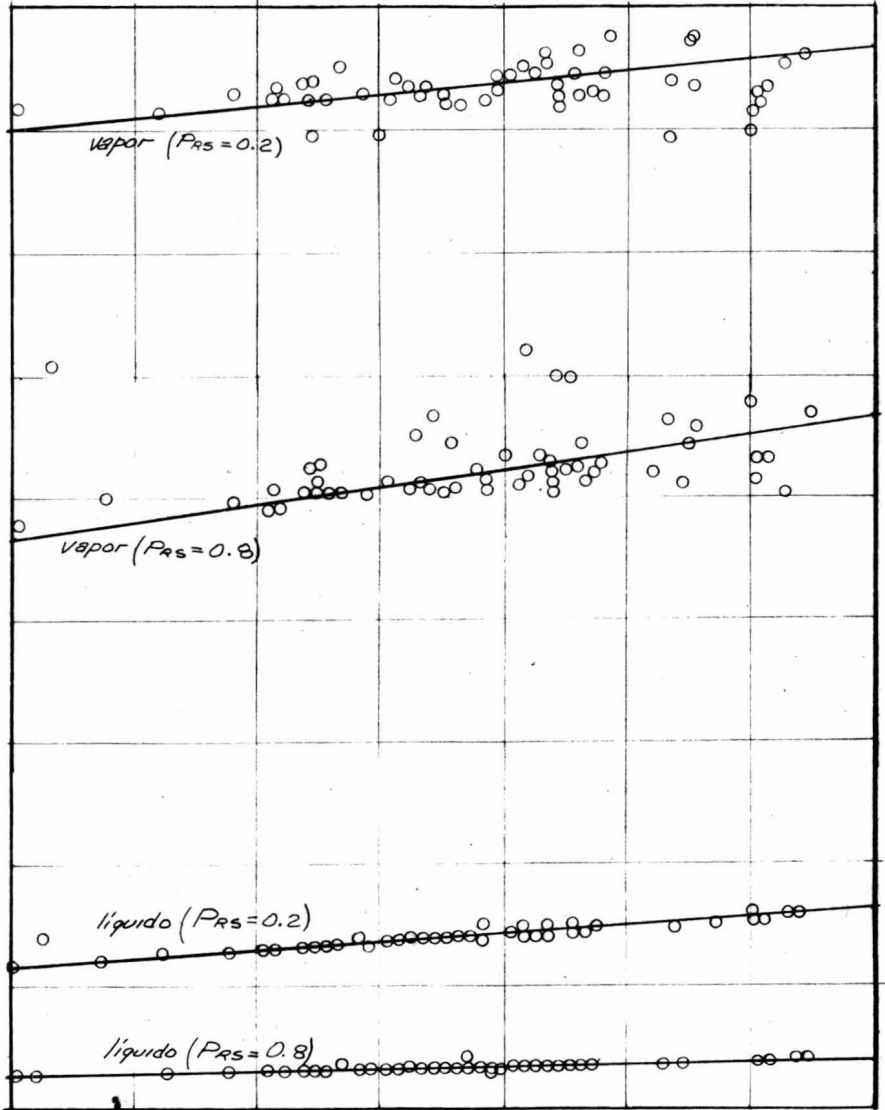
$$2. \quad z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$$

De modo que el factor de compresibilidad es ahora función de

$$Z = f(P_r, T_r, Z_c)$$

En la tabla adjunta podemos ver la correlación entre los factores de compresibilidad de líquidos y vapores y el factor de compresibilidad crítico z_c .

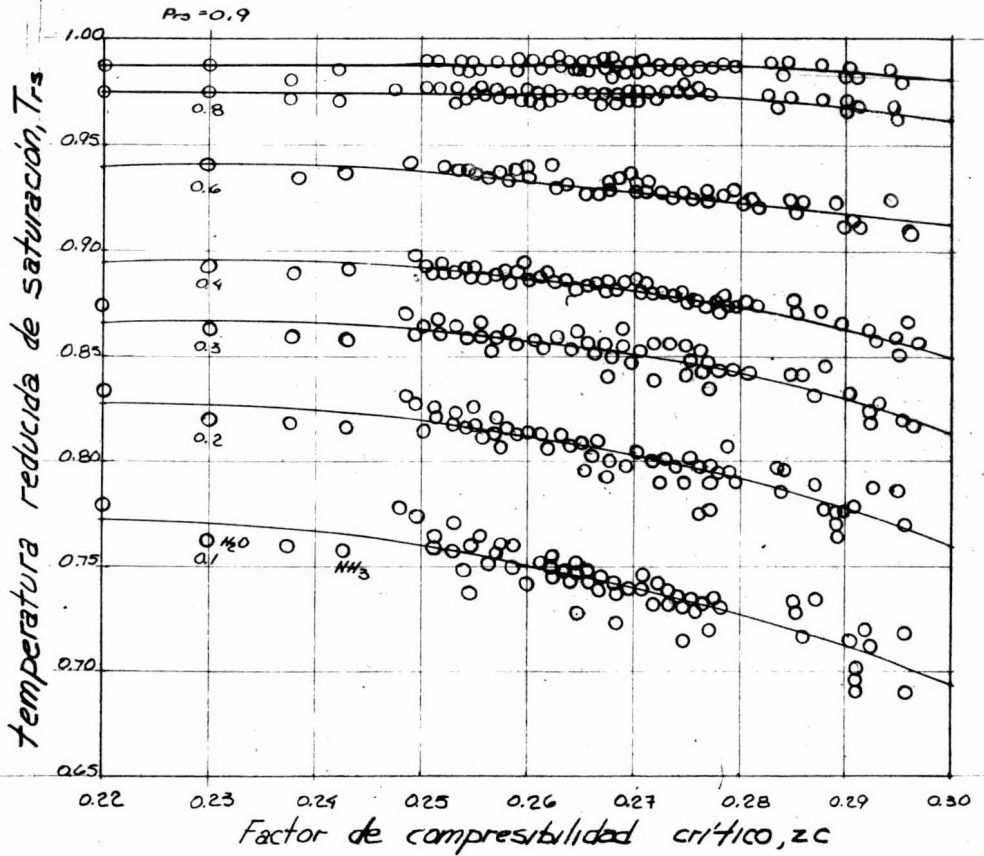
Factor de Compresibilidad Crítico, Z_s de líquidos
y vapores saturados.



Factor de Compresibilidad Crítico.

De la figura anterior podemos ver que en el estado líquido, la mayor parte de los puntos correspondientes a una presión determinada de saturación se encuentran sobre la misma línea recta, pero en el estado de vapor se encuentra una mayor dispersión, en la siguiente figura se representan los valores de temperatura reducida de saturación T_{rs} en función de z_c para diversas presiones reducidas de saturación p_{rs} . Es de notar que la correlación mejora a medida que nos acercamos a la presión crítica, pero empeora a presiones reducidas bajas. Pero de acuerdo con el teorema original de los estados correspondientes, - todas las líneas de las dos figuras deberían de ser rectas.

Se han intentado parámetros de corrección como el momento polar reducido, la distancia de enlace, el calor normal de vaporización, la simetría geométrica molecular, con algunos resultados más o menos satisfactorios pero aun discrepantes con la realidad experimental. Por ejemplo cuando se utiliza como tercer parámetro el momento polar reducido, la desviación para z a las mismas condiciones reducidas varía aproximadamente en iguales magnitudes para compuestos polares que para no polares.



CONTRIBUCION DE PITZER.

El triunfo de la teoría cinética molecular no solo fue desde el punto de vista de la investigación y el intelecto, sino que fue prácticamente el primer ejemplo dentro de la física, de un aspecto - cualitativamente nuevo de las leyes que rigen en la naturaleza; De modo que las regularidades estadísticas del conjunto en gran escala pueden aparecer en el nivel macroscópico y son casi independientes de los detalles precisos de los movimientos irregulares y complicados que muchas veces hemos dicho caóticos y que son a nivel molecular. Y hemos hablado de azar y caos como una forma de expresar los resultados que se suceden en el microcósmos y a los cuales no les podemos encontrar la causa-efecto de sus entes individuales, para después tomarlos como un conjunto y predecir con toda certeza las condiciones o características del sistema en cualquier instante.

Si consideramos por ejemplo una caja con gas en la cual hubiese un número de moléculas del orden de 10^{23} , y en donde cada una de ellas se mueve en forma muy irregular como el resultado continuo de diversas colisiones con otras partículas. Evidentemente que sería inútil tratar de determinar los movimientos precisos de cada molécula, - por muchas razones, de las cuales bastaría mencionar la dificultad matemática de poder expresarlas, pues nos es conocido las dificultades matemáticas que se encontraron al tratar de expresar el problema de los tres cuerpos, ¿Que sucedería al tratar de expresar matemáticamente el problema de los 10^{23} cuerpos?. Pero, aunque aunque pudiéramos resolver los problemas matemáticos, existiría la dificultad práctica in

franqueable de medir las condiciones a la frontera para cada molécula particular (posición y velocidad iniciales) de modo de poder establecer relaciones exactas con la ayuda de la mecánica.

No es difícil concluir entonces que el intento de establecer predicciones detalladas del comportamiento de un sistema de partículas que contenga un número de moléculas del orden de 10^{23} , tropezaremos con toda clase de dificultades. Pero lo maravilloso de este caos es que los mismos factores que impiden la predicción tan detallada son los que permiten una predicción general de las propiedades del conjunto o del promedio macroscópico del sistema sin que se necesiten datos precisos a cerca del comportamiento exacto de las moléculas individuales. Vemos que las cantidades medias macroscópicas son extremadamente insensibles a los movimientos y a la posición exacta de las moléculas individuales en el espacio, cosa que no ocurre al considerar una sola molécula aislada, dado que el menor cambio de dirección, momento angular etc. conduce a que las desviaciones que sufra sean excesivamente grandes. La insensibilidad de las cantidades medias macroscópicas se origina (por lo menos en parte), en el hecho de que una enorme cantidad de movimientos y de disposiciones en el espacio puede conducir -- prácticamente a los mismos valores de estas cantidades. Por ejemplo, si intercambiamos dos moléculas en el espacio, obtenemos un conjunto diferente de condiciones microscópicas, pero macroscópicamente los efectos son iguales. Y, si en una región dada del espacio, una molécula cualquiera cambiase la dirección de su movimiento, los efectos de este cambio en promedio en gran escala podría ser compensado por cambios opuestos en los movimientos de las moléculas vecinas. Y por lo tanto

los movimientos irregulares de muchas moléculas producirían fluctuaciones cuyos efectos a la larga y en promedio, tendrían la tendencia a cancelarse.

En cuanto a la estructura interna de cada molécula (simetría polaridad etc.) ocurre que los efectos causados por estas características intrínsecas pueden servir para agruparlas en sistemas tales que presenten cierta característica macroscópica que opere dentro de un rango "conveniente", y al sistema cuyo comportamiento caiga dentro del rango fijado se le podrá asignar un determinado parámetro microscópico, el cual surge a su vez de un modelo microscópico matemático aplicable al comportamiento de esos sistemas.

En realidad, las consideraciones anteriores se verifican -- cuantitativamente y en detalle en el estudio de la mecánica estadística, demostrando que casi todas las condiciones iniciales posibles para las posiciones y las velocidades moleculares, conducen a movimientos irregulares en que los promedios en gran escala fluctúan muy cerca de los valores medios prácticamente determinados.

También tenemos la razón al hablar de un nivel macroscópico que posee un conjunto de cualidades relativamente autónomas y que satisface a un conjunto de relaciones también relativamente autónomo -- que constituyen un conjunto de leyes causales macroscópicas, un ejemplo lo tenemos en las leyes de la termodinámica.

La insensibilidad del comportamiento en gran escala nos lleva a final de cuentas a una determinación macroscópica más o menos precisa que es independiente del modelo microscópico adoptado, el cual utilizaremos solo en la medida que satisfaga al comportamiento real.

Lo que hace Pitzer es reagrupar estos conceptos y establecer

un modelo que cumpla lo más que pueda con estas consideraciones, utilizando un parámetro que es función de la presión reducida de saturación a una temperatura reducida de 0.70 y viene definido como:

$$1. \quad w = - \log \left(P_{rs} \right)_{T_{SR} = 0.7} - 1.0$$

El parámetro w se denomina factor acéntrico, ya que mide la desviación de la función potencial intermolecular de una sustancia con respecto a las moléculas esféricas simples.

De modo de que para comprender un poco la contribución de Pitzer a la teoría de los estados correspondientes, es conveniente hablar un poco sobre el análisis que hace Leonar I. Stiel al teorema generalizado de los estados correspondientes. En este análisis se hace mención de las funciones potenciales como una forma de ver la polaridad o no polaridad de los compuestos, y después de una manera elegante es introducido el concepto macroscópico de presión de vapor con el que se relacionan los parámetros microscópicos.

Empezaremos señalando los diferentes grupos que podemos hacer en base a las propiedades polares internas de las moléculas, para ello tenemos principalmente:

FLUIDOS SIMPLES. - La primera clase de sustancias que sigue el comportamiento predicho por la ley de los estados correspondientes lo constituyen los gases raros (Ar, Kr, Xe) y el metano. Sus principales características son la forma esférica, así como un potencial atractivo proporcional el inverso de la sexta potencia. Sustancias que siguen estas dos premisas se catalogan como fluidos simples.

Una de las expresiones potenciales que mejor se adaptan a estas sustancias es quizás la expresión de Lennard-Jones:

$$2. \quad \epsilon(r) = \epsilon_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right) \right\}$$

Donde:

ϵ_0 Energía potencial mínima

r Distancia intermolecular

r_0 El valor de la distancia intermolecular en mínimo de energía potencial.

MOLECULAS GLOBULARES.- Son sustancias que tienen una forma casi esférica - ejemplo el neopentano - Las fuerzas atractivas son aun del tipo del modelo propuesto por London, cuya principal característica es la aditividad de las fuerzas, sin embargo para estas sustancias - los centros efectivos moleculares ya no se encuentran en el centro de la molécula, sino en los átomos de la periferia o bien en los grupos metil (para el caso de hidrocarburos).

T. Nihara propone un modelos que toma en cuenta la forma interna de cada molécula, haciendo uso del potencial de Lennard-Jones - para las distancias más cortas entre los "núcleos" internos de las moléculas, llegando a

$$3. \quad \epsilon = \epsilon_0 \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right]$$

Donde ρ es la distancia más corta entre dos "núcleos" internos y es la distancia para el mínimo potencial.

MOLECULAS NO ESFERICAS.- Al no haber simetría esférica los modelos sufren modificaciones en cuanto a los potenciales asociados, puede darse el caso de que habiendo asimetría esférica, la molécula no -

presente polaridad, si bien al introducir el efecto de primer orden de un "núcleo" molecular en el segundo coeficiente virial, este va a ser el mismo para cualquier forma del "núcleo" considerado.

Moléculas polares.- Se ha visto que el potencial de interacción de dipolos moleculares permanentes varía con el inverso de la tercera potencia de la distancia entre sus centros, sustancias que presentan tal característica se dice que son polares.

Moléculas no polares.- Debido a la ausencia de dipolos, el comportamiento de este tipo de moléculas es muy similar al de las moléculas globulares.

Quizás uno de los sucesos termodinámicos que mayor información aportan del comportamiento microscópico sea la presión de vapor, la cual puede ser expresada como:

$$4. P_{rs} = f(T_r, \bar{m}) = g(T_r, \bar{w})$$

Donde

\bar{m} representa (m_1, m_2, \dots, m_n) que son grupos adimensionales moleculares tales como el grupo de forma geométrica a/ρ_0 y el grupo polaridad para moléculas polares.

\bar{w} representa (w_1, w_2, \dots, w_n) que son parámetros macroscópicos empíricos.

Por otra parte podemos escribir el segundo coeficiente virial en la forma:

$$5. \frac{B}{\rho_0^3} = f_1\left(\frac{KT}{\epsilon}, \bar{m}\right)$$

Donde:

- ρ_0 es el parámetro de la función potencial intermolecular.
 ϵ es el parámetro de energía.

Podemos obtener relaciones para coeficientes viriales mayores suponiendo aditividad en las funciones energía potencial, el coeficiente de compresibilidad puede ser expresado como:

$$6. Z = f_2 \left(\frac{KT}{\epsilon}, \rho \frac{\rho_0^3}{\epsilon}, \bar{m} \right)$$

Donde aplicando las condiciones de punto crítico:

$$7. Z = Z_c \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$

Obtenemos las siguientes relaciones:

$$8. \frac{\epsilon}{KT_c} = f_3(\bar{m})$$

$$9. \frac{P_c \rho_0^3}{T_c} = f_4(\bar{m})$$

Y por lo tanto podemos poner para el coeficiente de compresibilidad:

$$10. Z = f_5(T_r, P_r, \bar{m})$$

Otro hecho importante es que podemos relacionar los parámetros empíricos macroscópicos con los grupos moleculares adimensionales de la siguiente manera:

$$11. \omega_j = g_j(m), j = 1, 2, 3, \dots, n.$$

De estas relaciones podemos ver que hay una correspondencia uno a uno entre los grupos moleculares adimensionales y los parámetros

empíricos macroscópicos, combinando las ecuaciones 10 y 11 tenemos:

$$12. \quad Z = h(T_r, P_r, \bar{w})$$

Se pueden establecer otras relaciones funcionales para otras propiedades termodinámicas derivadas del factor de compresibilidad. Y el número de parámetros que debe ser incluido en la última ecuación dependerá del grado de exactitud deseado.

De la ecuación 13 al no poseer relaciones teóricas que establezcan la variación de P_{rs} con T_r y \bar{m} , podríamos encontrar una dependencia funcional al relacionar los datos experimentales de presión de vapor con los valores de \bar{m} determinados a partir de una propiedad tal como el segundo coeficiente virial para el que poseemos una expresión teórica. Y dado de que disponemos de datos más precisos para la presión de vapor que para cualquier otra propiedad, es conveniente emplear la ecuación 4 para la definición de parámetros macroscópicos.

Por otra parte, un posible conjunto de relaciones para la definición de \bar{w} sería:

$$13. \quad \log P_{rs} = a_{j0} + \sum_{k=1}^n a_{jk} w_k \quad j=1, \dots, n$$

Donde el $\log P_{rs}$ son los valores del log de la presión reducida de vapor a N temperaturas reducidas diferentes, y las a_{jk} son los valores de los logaritmos de las presiones reducidas de vapor a esas temperaturas reducidas para un fluido simple para el cual $w_k = 0$ para toda k .

Los coeficientes:

$$14. \quad a_{jk} = \frac{\partial \log P_{rsj}}{\partial w_k} \Big|_{w_i = 0, i \neq k}$$

Representan la pendiente de $\log P_{rsj}$ v_s w_k para una substancia para la cual todos los parámetros macroscópicos son cero excepto w_k . De modo que si disponemos de esos coeficientes, se requerirán N puntos de presión de vapor para cada substancia de modo de determinar w . Aunque es lógico suponer que debemos mirar dentro de la naturaleza del fluido que estamos considerando de modo de establecer el número de parámetros que son necesarios.

En la actualidad, y con nuestros recursos científicos, una teoría básica que explique las propiedades del fluido, debe estar relacionada de algún modo con un modelo teórico que tenga como aval a la teoría de la mecánica estadística, ya que ésta de algún modo es capaz de establecer una continuidad teórica entre los diversos estados que es capaz de presentar una determinada substancia, se ha visto por otra parte que en general los diferentes tipos de líquidos (polares, no polares, normales etc.) no están plenamente de acuerdo a los resultados predichos por la teoría original de estados correspondientes propuesta por Van Der Waals en 1880, pero también se ha visto que pueden estar más estrechamente de acuerdo con una ecuación ligeramente más compleja que incluya un parámetro adicional.

La posibilidad de adicionar un parámetro más no fue una idea original de Pitzer, sino que ya había propuesto varias veces antes -- por varios investigadores, uno de ellos Nersis quien en 1907 lo publicó en la edición de "Theoretischen Chemie" y en varias ediciones posteriormente. Recientemente los investigadores Meissner y Seferian entre otros han discutido la posibilidad de tal adición.

Coefficientes viriales.- Como sabemos varios han sido los modelos propuestos para la expresión del segundo coeficiente del virial y uno de los potenciales asociados a él viene dado por la forma que se deduce de los trabajos de Kihara, Hirshfelder, Mc Clure y Weeks y viene expresado como:

$$15. \epsilon = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu^2}{r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi)$$

Donde θ_1 y θ_2 son los ángulos que los dipolos hacen con el eje que los conecta, mientras que φ es la diferencia en su ángulo azimutal.

La fórmula final de Hihara para sus modelos da para el segundo coeficiente del virial:

$$16. B = \frac{2\pi}{3} N_0 \rho_0 F_3(Z) + m_0 \rho_0^3 F_2(Z) + (S_0 + \frac{m_0^2}{4\pi}) + (V_0 + \frac{m_0 S_0}{4\pi})$$

Donde $Z = (\epsilon_0 / k T) \rho_0$ es el radio de separación del núcleo molecular de mínima energía:

M_0 - La curvatura media del núcleo molecular.

S_0 - El área de la superficie del núcleo molecular.

V_0 - El volumen del núcleo molecular.

Hihara da varias expresiones para posibles formas de núcleos moleculares, de las cuales tenemos dos casos extremos:

a) cilíndrica alargada de longitud l

$$m_0 = \pi l$$

$$S_0 = V_0 = 0$$

b) esfera de radio a :

$$m_0 = 4\pi a$$

$$S_0 = 4\pi a^2$$

$$V_0 = 4\pi a^3/3$$

Para los casos anteriores, las fórmulas para el coeficiente virial presentan las formas:

a) cilindro alargado:

$$17. B = \frac{2\pi}{3} \rho_0 \left[F_3(Z) + \frac{3}{2} \left(\frac{l}{\rho_0} \right) F_2(Z) \right]$$

b) esfera:

$$18. B = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \left[F_3(Z) + 6 \left(\frac{a}{\rho_0} \right) F_2(Z) \right] + \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \left[12 \left(\frac{a}{\rho_0} \right)^2 F_1(Z) + 8 \left(\frac{a}{\rho_0} \right)^3 \right]$$

Donde para el caso de ausencia de un núcleo molecular ρ_0 se convierte en r_0 y F_3 da el coeficiente del virial para un gas de Lennard-Jones, el cual no es otro que el que conocemos como "fluido simple".

Por otra parte para moléculas con dipolo permanente el segundo coeficiente del virial viene expresado como:

$$19. \quad B = \frac{2\pi}{3} n_0 r_0^3 [F_3(z) + \chi F_2(z)]$$

Donde r_0 es la distancia en un mínimo en la parte no polar de la función potencial.

El principal interés en los estudios de Pitzer era el poder determinar el grado en el cual la forma molecular o bien los factores dipolares causaban desviación del postulado de los estados correspondientes y puesto que las propiedades críticas aun no habían sido calculadas, a partir de esos modelos usó el punto de Boyle como un punto de referencia para las variables reducidas, poniendo las razones T/T_b , z/z_b , V/V_b . Donde en referencia al volumen:

$$V_B = T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{T=T_B} = \left(z \frac{\partial B}{\partial z} \right)_{z=z_B}$$

Con algunas correcciones se llega finalmente a:

$$20. \quad \frac{B}{V_B} = \left[\frac{B}{V_B} \right]_0 + \chi \left[\frac{\partial}{\partial \chi} \left(\frac{B}{V_B} \right) \right]_0 + y \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{B}{V_B} \right) \right]_0$$

En donde

$$21-a. \quad \left[\frac{B}{V_B} \right] = 0.908 - 0.824 \left(\frac{T_B}{T} \right) - 0.0771 \left(\frac{T_B}{T} \right)^2 - 0.0072 \left(\frac{T_B}{T} \right)^3$$

$$21-b. \quad \left[\frac{\partial}{\partial \chi} \left(\frac{B}{V_B} \right) \right] = -0.079 + 0.148 \left(\frac{T_B}{T} \right) - 0.059 \left(\frac{T_B}{T} \right)^2 - 0.0096 \left(\frac{T_B}{T} \right)^3$$

$$21-c. \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{B}{V_B} \right) \right]_0 = -0.0444 + 0.065 \left(\frac{T_B}{T} \right) + 0.0039 \left(\frac{T_B}{T} \right)^2 - 0.0244 \left(\frac{T_B}{T} \right)^3$$

Donde $y = \mathcal{N}^{1/2} \epsilon_0 r^6$ es un parámetro que mide la importancia relativa en el dipolo, y x viene definida en la ecuación.

El efecto de la reducción pasada es hacer que cada función sea cero en $T = T_b$. La pendiente de la función base es unitaria en este punto, mientras que la pendiente en cada función derivada es cero, el rango de validez para estas ecuaciones es para (T_b/T) de 0.7 a 6 - para las ecuaciones 21a y 21b y 3.5 para la ecuación 21c

El objeto del esquema anterior es el de interrelacionar una variable, con parámetros de energía y de distancia. Siendo la variable x la definida en la ecuación:

$$22. B = \frac{2\pi}{3} n_0 \rho_0^3 [F_3(z) + x F_2(z)]$$

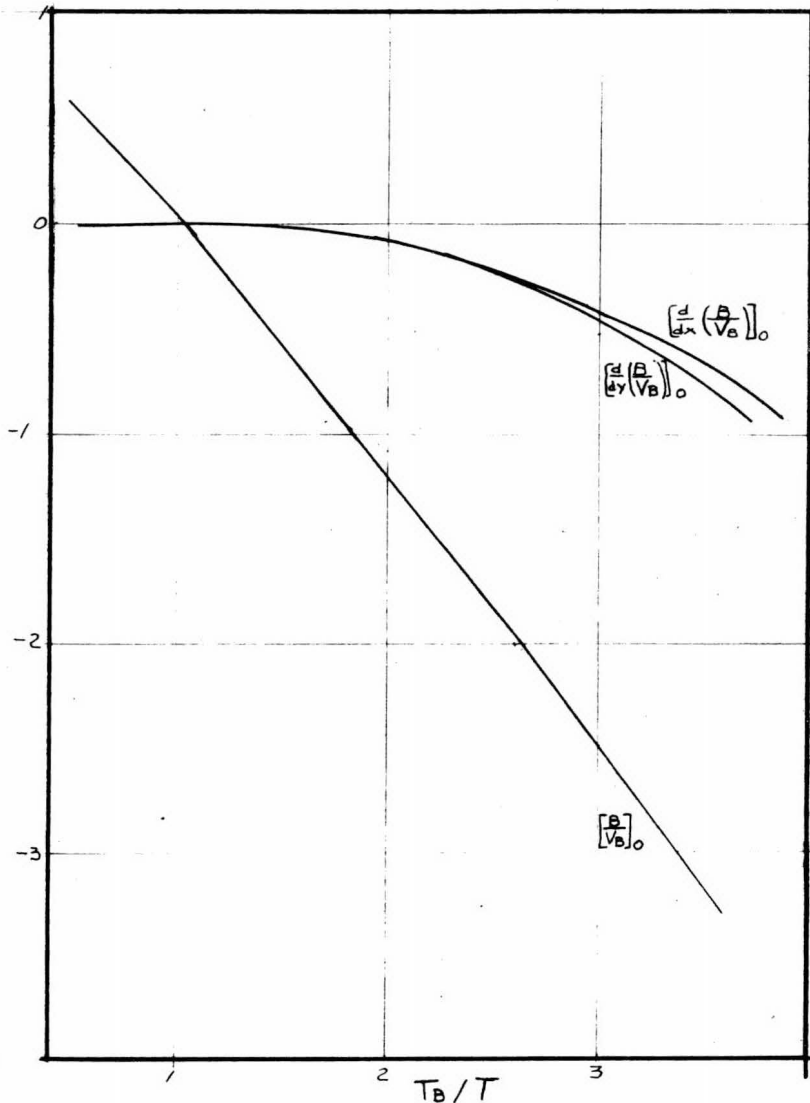
Como acto seguido, se puede determinar el grado en que los efectos dipolares pueden substituidos por efectos causados por la forma del núcleo molecular, sin exceder algún límite de error establecido de antemano. Si se toma como límite el 1%, el cual se ha visto que da en buen grado de precisión para los coeficientes viriales, y tomando un rango de temperaturas arriba de $T_b/3.5$, se encontró que los dos efectos (forma del núcleo y efectos dipolares) son intercambiables dentro del límite de validez de la ecuación de primer orden:

$$23. \frac{B}{V_B} = \left[\frac{B}{V_0} \right]_0 + x \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{B}{V_0} \right) \right]_0 + y \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{B}{V_B} \right) \right]_0$$

Regresamos entonces a la comparación de las curvas para valores finitos de parámetros para moléculas lineales, esféricas y dipolo

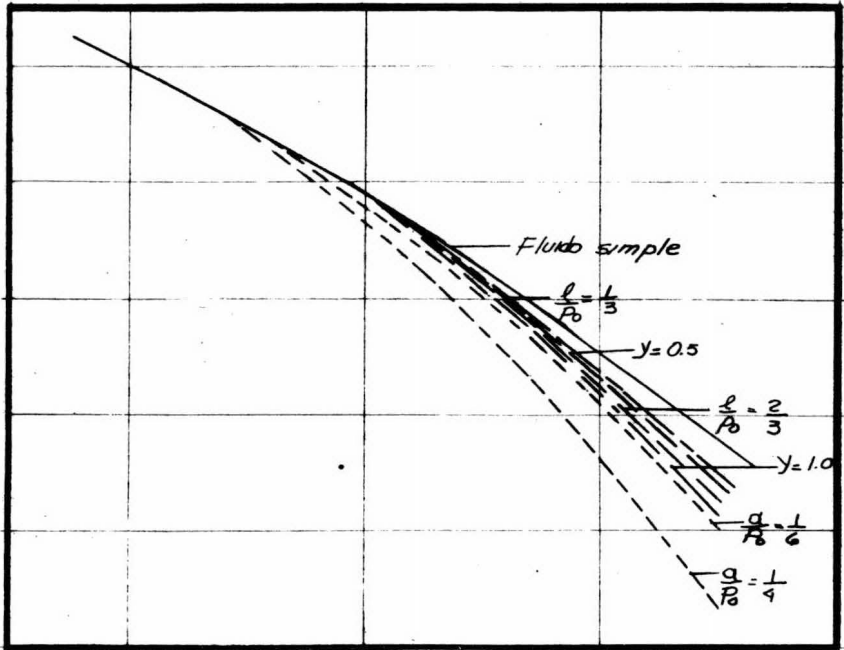
lares.

Tales curvas vienen dadas en la figura siguiente. y una comparación más extensiva viene dada en la figura 2 donde se ha graficado el virial reducido a T_b/T contra $T_b/T = 2$ para varios modelos propuestos. Al ver la gráfica, parece que los puntos para los modelos del núcleo molecular lineal y esférico caen en la misma curva dentro de unos límites muy pequeños. Los puntos para las moléculas dipolares están definitivamente dentro de una curva diferente. Mientras que y puede tener valores arriba de 0.7 antes que haya un exceso del 1% de diferencia a cada temperatura.



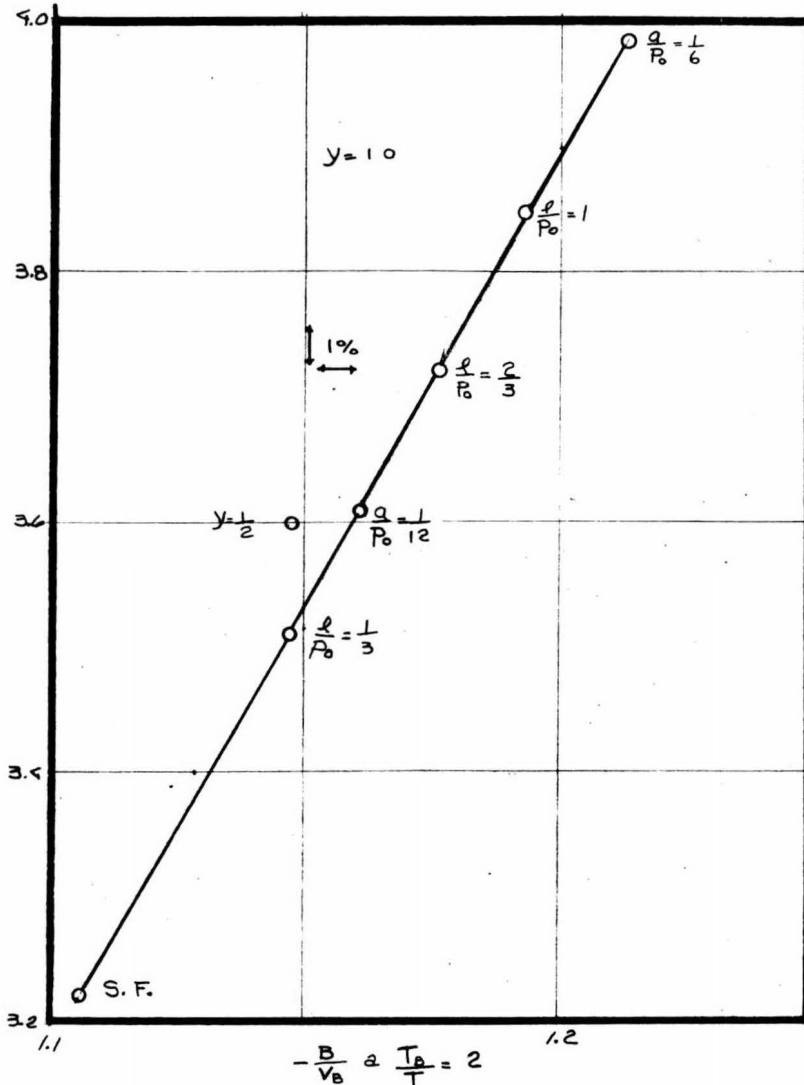
Funciones del segundo coeficiente virial reducido.

figura (a)



Coeficientes viriales reducidos para varios modelos.

figura (b)



Grafica de desviación para los datos de la figura anterior de un fluido simple (S.F.) a $(T_B / T) = 3.5$ y 2 respectivamente.

figura(c)

Los segundos coeficientes viriales disponibles fueron examinados en términos de esos dos efectos. Mientras que los datos, generalmente se conforman a esas familias de curvas, las precisiones experimentales no eran lo suficientemente altas para permitir determinaciones precisas de los parámetros relacionados a la forma del núcleo molecular o a los parámetros de los momentos dipolares.

Algunos investigadores como Hihara supusieron núcleos moleculares que guardaran formas "razonables" y obtuvieron resultados que estaban en cierto acuerdo con los calculados experimentalmente para los coeficientes viriales. Para moléculas dipolares se pudo obtener valores significativos para el parámetro γ , el cual se obtuvo al usar el valor del momento dipolar junto con los datos del coeficiente virial, los cuales proveen un intervalo suficientemente amplio de temperaturas.

Otro investigador llamado Rowlinson efectuó varios análisis como los anteriores y encontró por ejemplo, que para el amoníaco $\gamma=4$, el cual como veremos esta muy arriba del límite de 0.7 para conformidad de nuestro esquema teórico dentro del 1%. Por contraste γ para el cloroformo es solo 0.04 y para el cloroetil es de 0.16.

Como una primera conclusión a la teoría propuesta por Pitzer hemos visto que para moléculas no polares de diferentes formas moleculares y para moléculas con dipolos pequeños ($\gamma \leq 0.7$), los segundos coeficientes viriales están de acuerdo con la teoría con una discrepancia del 1% solamente.

Según el esquema antes considerado, Pitzer sugiere que el factor de compresibilidad de un líquido normal, ya sea en estado líquido o gas, debería ser expresado como una función de un parámetro adicional, además de la temperatura y presión reducidas. Al parámetro adicional lo definió en términos de la presión de vapor a $T_r=0.7$. La introducción de este tercer parámetro es necesaria debido a que las fuerzas intermoleculares en las moléculas complejas es una suma de las interacciones entre sus varias partes, y no solamente en sus centros. El resultado anterior no podía haber sido previsto por Van der Waals debido al escaso conocimiento que tenía de la estereotomía molecular.

Pitzer en sus trabajos, encuentra un factor que toma en cuenta las desviaciones que presentan las sustancias respecto a la interacción que tienen sus moléculas al considerar estas interacciones entre sus centros, este podríamos decir que es un factor que mide las desviaciones causadas por elementos que se encuentran fuera del centro de la molécula o bien, como lo llama Pitzer factor acéntrico.

La teoría basada en estas consideraciones sugiere que cualquier grupo de sustancias con valores iguales del factor acéntrico deberían comportarse entre ellas conforme a la teoría de los estados correspondientes. Y este hecho se encontró que presenta gran concordancia experimental. Por otra parte, no se ha encontrado todavía una expresión analítica para el factor de compresibilidad, sin embargo series de potencias que involucran el factor acéntrico han dado magníficos resultados, y los coeficientes han sido tabulados para un amplio intervalo de temperaturas y presiones reducidas.

Anteriormente hemos visto que aunque hay disponible una teoría completa para el segundo coeficiente del virial, los resultados obtenidos aunados a los argumentos generales sugerían la existencia de un tercer parámetro, el cual daría una precisión diez veces mayor que la prevista en la tesis original de los estados correspondientes. Como sabemos se tomaron dos constantes críticas para dos de los tres parámetros independientes para cada substancia. La temperatura crítica es seleccionada como una de ellas debido a que ofrece quizás la mejor caracterización de la energía de interacción intermolecular.

Por otra parte se ha visto que aunque el volumen crítico es una medida de la distancia intermolecular, es insatisfactorio desde el punto de vista empírico debido a la dificultad de medirlo, ya que la compresibilidad diferencial es infinita en el punto crítico (por más presión que apliquemos no hacemos retroceder el estado del sistema), Por eso el volumen crítico debe ser calculado indirectamente o bien extrapolando. En cuanto a la presión crítica, es mucho más fácil poderla determinar con alguna precisión.

Los dos primeros parámetros utilizados serán entonces (debido a las consideraciones anteriores) Primero la temperatura crítica y segundo la presión crítica.

La característica primordial del tercer parámetro, es la de poder medir la desviación del potencial intermolecular en base a lo que hemos llamado fluido simple, o sea, este tercer parámetro nos medirá que tanto nos alejamos del modelo "fluido simple".

En los diversos modelos matemáticos propuestos para las diversas formas de fluidos, nos hemos dado cuenta que las propiedades -

potenciales de una molécula no se agrupan en forma lineal, sino que lo hacen siguiendo modelos funcionales no lineales. Y es éste tercer parámetro, el que toma en cuenta todas estas distintas agrupaciones matemáticas, asignándoles un solo valor, que es el que mide el grado de acentricidad.

Una cantidad empírica apropiada, debido a la gran cantidad de información que puede proveer es la presión reducida de vapor, la cual como ya vimos se puede interrelacionar con parámetros microscópicos. Esta presión de vapor reducida debe ser tomada en un punto que este suficientemente alejado del punto crítico. Por otra parte sabemos que éste valor nos da la pendiente de la curva de presión de vapor para un fluido simple (figura d). La presión reducida de vapor es casi 0.1 cuando se toma la temperatura reducida de 0.7. Y este punto esta suficientemente alejado del punto crítico y aun por arriba del punto de fusión para casi todas las substancias. Por consiguiente es conveniente tomar 0.7 como valor estandar de temperatura reducida para la determinación del factor acéntrico, el cual fue definido como:

$$24. \quad w = -\log P_{r5} - 1.000$$

tomando P_{r5} a $T_{r5} = 0.7$

Escogemos esta forma de modo de hacer $w = 0$ para fluidos simples tales como el Ar, Kr, y Xe, los cuales como sabemos poseen moléculas esféricas simples. Por otro lado, otro tipo de fluidos normales tienen valores pequeños positivos de w .

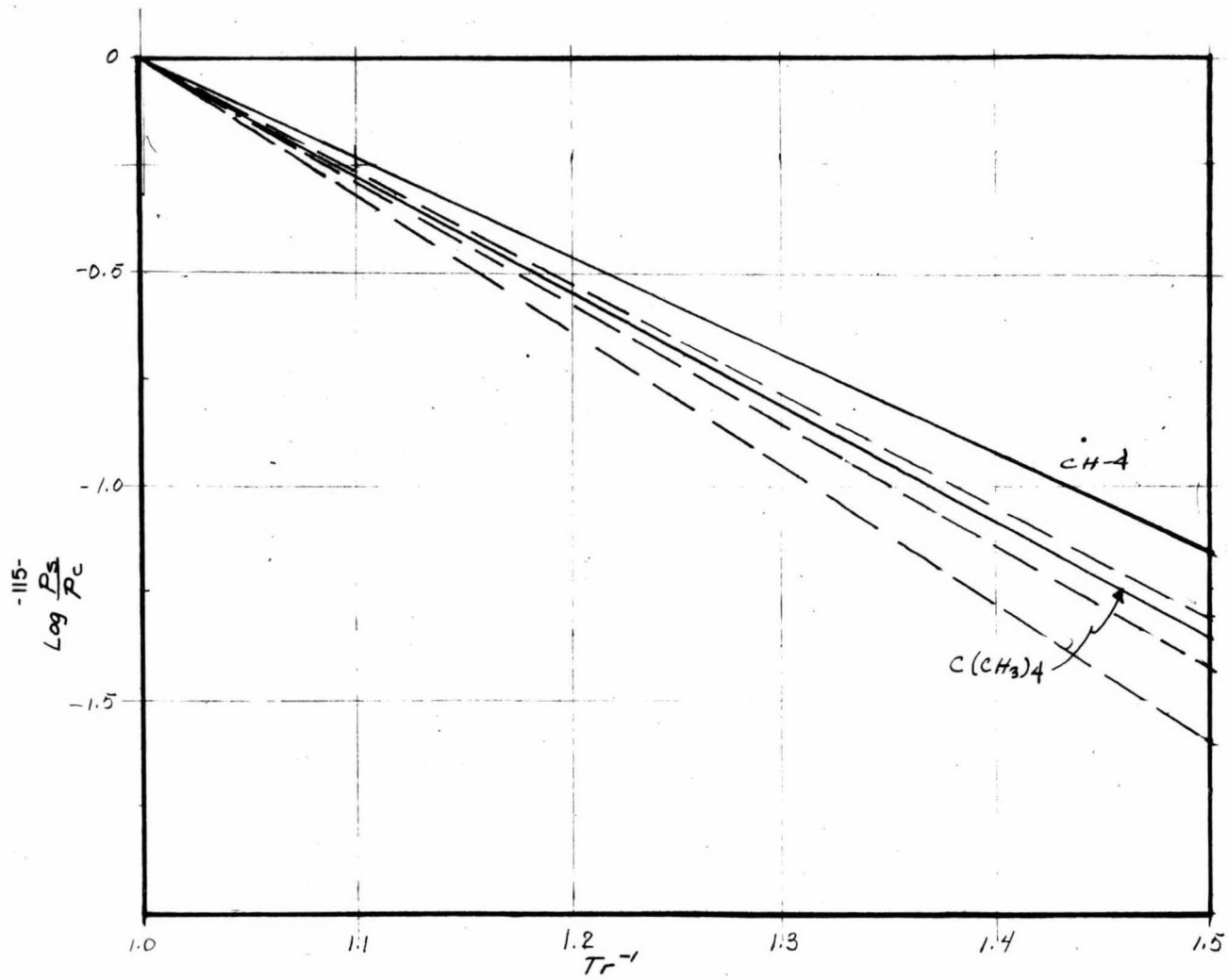
La forma de obtener el factor de compresibilidad, es por medio de una interpolación gráfica a los valores de temperatura y pre--

si3n reducida para las sustancias enlistadas en la tabla adjunta.

La regi3n de T_r de 0.3 a 4.0 y de P_r de 0 a 9 fue seleccionada por Pitzer para efectuar un estudio detallado, dado que 3sta regi3n incluye el comportamiento cercano al punto critico y cubre un 3rea de gran interes practico. Fuera de 3ste rango, los datos est3n demasiado esparcidos como para dar una buena aproximaci3n a la teor3a. Los datos realmente se encuentran separados arriba de $P_r=3$ y $T_r=2$. Para cada punto en la matriz formada por los valores de P_r y T_r relativamente cercanos, el factor de compresibilidad fue graficado como una funci3n del factor ac3ntrico. La mayor3a de los puntos se vio que ca3an en curvas continuas (usualmente rectas) dentro del rango del 1%, - donde las m3ximas desviaciones experimentales de algunos puntos era del orden del 2% (exceptuando sustancias altamente polares como es el caso del agua, el amoniaco y algunos alcoholes).

Datos críticos y del factor acéntrico.
 (P_R es la presión de vapor reducida a $T_R=0.7$)

substancia	$-\log P_{R_s}$	w	T_c ($^{\circ}K$)	P_c (atm.)
argón	0.998	-0.002	150.72	48.00
Kriptón	0.998	-0.002	209.39	54.182
Fluido simple	(1.000)	(0.000)		
Xenon	1.002	0.002	289.75	57.636
Metano	1.013	0.013	190.66	45.795
Nitrógeno	1.040	0.040	126.26	33.540
Acido Sulphídrico	1.100	0.100	373.55	88.868
Etano	1.105	0.105	305.75	48.864
Propano	1.152	0.152	369.99	42.011
Neopentano	1.195	0.195	433.76	31.57
n-Butano	1.201	0.201	425.17	37.470
Benceno	1.215	0.215	562.66	48.664
Carbon dióxido	1.225	0.225	304.16	72.800
n-Pentano	1.252	0.252	470.60	33.628
Amoniaco	1.250	0.250	406.00	112.31
Agua	1.348	0.348	647.66	219.515
n-Heptano	1.352	0.352	539.94	26.882



Curvas de presión reducida de vapor.
figura (d)

En las figuras e y f fueron graficados dos conjuntos característicos de curvas, las cuales fueron hechas para $P_r=1.6$ y $P_r=3.0$ respectivamente, para varios valores de T_r . Los promedios de desviación para esas gráficas es entre 0.1 y 0.2%.

Cuando incluimos substancias altamente polares tales como las antes descritas, el sistema formado por (P_r, T_r, w) , presenta desviaciones mayores (círculos abiertos en la figura e). De modo de incluir estas substancias será necesario un cuarto parámetro (el cual podría ser el momento polar reducido) para obtener una mayor precisión experimental.

En el modelo propuesto por Pitzer, el factor de compresibilidad se expresa generalmente por una función de tres variables.

$$25. \left(\frac{PV}{RT} \right) = Z(T_R, P_R, W)$$

Y de hecho cualquier propiedad de un fluido en forma reducida o adimensional, se asume en la teoría de Pitzer que puede ser dada como una función de las tres variables anteriormente mencionadas.

El establecimiento matemático de dependencias funcionales que incluyan presión y temperatura para el factor de compresibilidad, presentan estructuras complicadas de difícil cálculo experimental, y no conocemos ninguna expresión simple que se ajuste adecuadamente a los hechos observados; solo la ecuación de 8 constantes de Benedict cumple con la aproximación deseada.

Pitzer encuentra una expresión lineal en w adecuada para el factor de compresibilidad dada por:

$$26. \quad Z = Z^{(0)}(P_r, T_r) + W Z^{(1)}(P_r, T_r) + \dots$$

Donde los valores de las funciones $Z^{(0)}$; $Z^{(1)}$ son tabulados en la mayoría de los casos.

Para la mayoría de las regiones, los primeros dos términos de la ecuación pasada son más que suficientes. Este resultado corresponde a las rectas en las figuras b y d.

Los valores de $Z^{(0)}$ fueron graficados como funciones de T_r y P_r ; y fueron ajustados dentro del límite del error experimental de modo de construir funciones razonablemente "suaves". Los valores encontrados de $Z^{(0)}$ fueron inicialmente funciones suavemente continuas de la temperatura y presión sin ningún ajuste adicional. De modo de interpolar los valores de $Z^{(0)}$ en puntos intermedios se usaron grandes gráficas. Los valores finales de las funciones en la ecuación 26 están dados en la tabla 1.

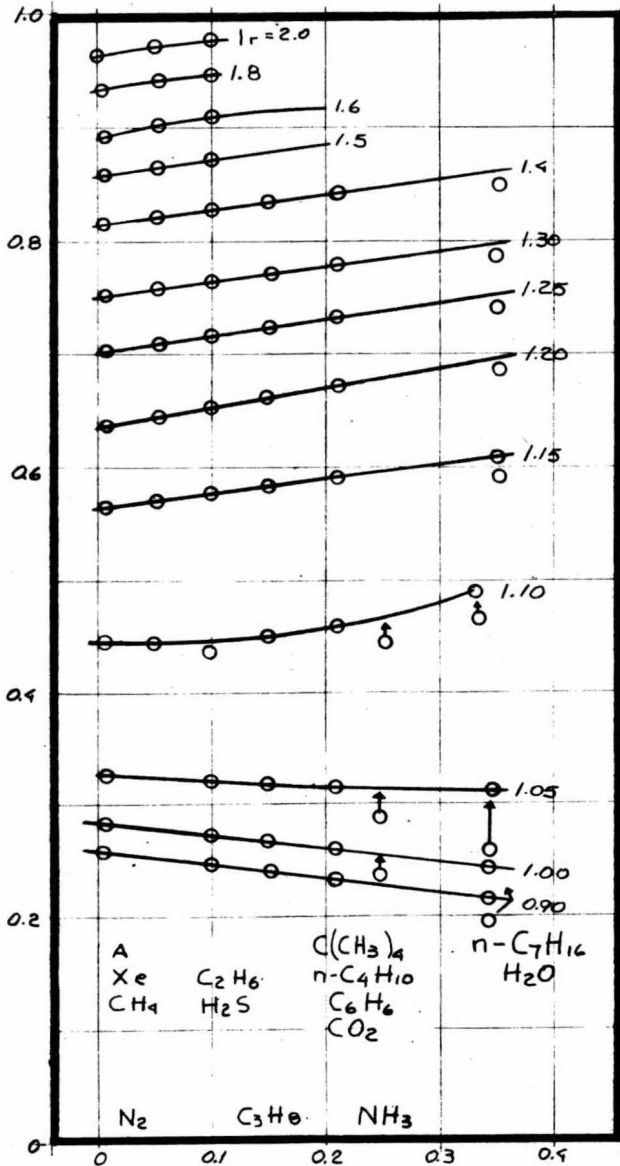
Fuera de la región crítica, los puntos espaciados en las tablas 2 y 3 están lo suficientemente cerca para permitir interpolación lineal sin errores significativos. Las tablas 2 y 3 proveen valores más cercanos en las regiones de mayor curvatura.

En la última parte de este breve desarrollo, en lo que corresponde al apéndice II hablaremos sobre el punto de vista de la mecánica más general (cuántica) de modo de establecer formalmente el teorema generalizado del virial.

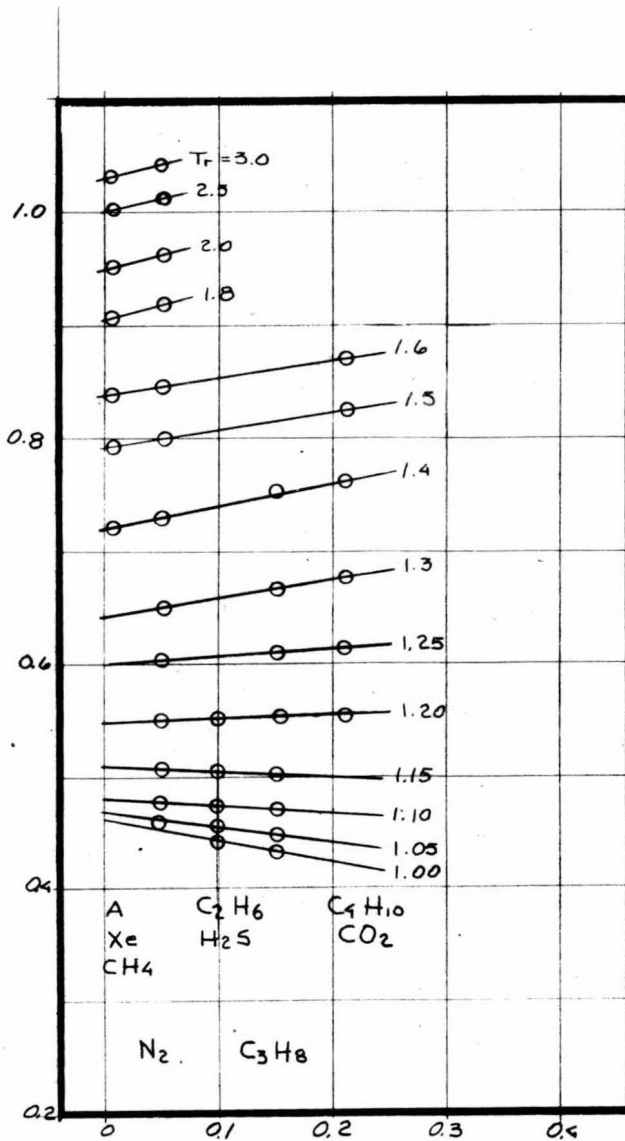
El factor acéntrico encontrado por Pitzer será realmente una función de los parámetros energéticos, los cuales agrupados dan un

valor para cada sustancia.

La contribución hecha por Pitzer a la teoría de los estados correspondientes fue fundamental pero no definitiva, fundamental porque afijó las bases para el desarrollo de una teoría de estados correspondientes rigurosamente científica en función de que los sistemas considerados están en base a modelos generales moleculares, pero no determinante debido a la indeterminación para las sustancias que presentan fuertes efectos electromagnéticos que se manifiestan con grandes momentos polares, los cuales quizás en el futuro sean agrupados dentro de un tercer parámetro más general y exacto que el factor acéntrico que incluya todo tipo de fluidos.



Factor de Compresibilidad como una
 función del factor acentrico a $Pr = 1.6$
 y los valores indicados a Tr .
 figura (e)



Factor de Compresibilidad como una función del factor acentrico a $P_r=3.0$ y los valores indicados a T_r .

figura (f)

Valores de $z^{(0)}$ para el calculo del factor de compresibilidad.

Tabla 1

T_r	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.80	0.851	0.066	0.100	0.133	0.164	0.192	0.225	0.258	0.287	0.318
0.85	0.882	0.067	0.101	0.134	0.165	0.194	0.226	0.258	0.287	0.316
0.90	0.904	0.778	0.102	0.135	0.167	0.198	0.229	0.258	0.288	0.316
0.95	0.920	0.819	0.697	0.145	0.176	0.205	0.235	0.262	0.292	0.321
1.00	0.932	0.849	0.756	0.638	0.291	0.231	0.250	0.278	0.304	0.331
1.05	0.942	0.874	0.800	0.714	0.609	0.470	0.391	0.320	0.332	0.350
1.10	0.950	0.893	0.833	0.767	0.691	0.607	0.512	0.442	0.408	0.402
1.15	0.958	0.908	0.858	0.805	0.746	0.684	0.620	0.562	0.514	0.484
1.20	0.963	0.921	0.879	0.835	0.788	0.737	0.690	0.640	0.598	0.568
1.25	0.968	0.930	0.896	0.858	0.820	0.778	0.740	0.702	0.664	0.636
1.30	0.971	0.940	0.909	0.878	0.846	0.811	0.780	0.749	0.718	0.691
1.4	0.977	0.952	0.929	0.908	0.883	0.859	0.838	0.817	0.795	0.777
1.5	0.982	0.963	0.945	0.927	0.909	0.892	0.875	0.859	0.844	0.831
1.6	0.985	0.971	0.957	0.944	0.930	0.917	0.904	0.893	0.882	0.872
1.7	0.988	0.977	0.966	0.956	0.946	0.936	0.926	0.919	0.911	0.903
1.8	0.991	0.982	0.974	0.966	0.958	0.950	0.944	0.937	0.931	0.926
1.9	0.993	0.986	0.980	0.974	0.968	0.962	0.958	0.952	0.948	0.944
2.0	0.995	0.989	0.984	0.979	0.975	0.971	0.968	0.964	0.961	0.959
2.5	1.000	0.999	0.999	0.998	0.998	0.998	0.998	0.997	0.999	1.000
3.0	1.001	1.002	1.003	1.004	1.005	1.007	1.008	1.010	1.012	1.014
3.5	1.002	1.004	1.006	1.008	1.011	1.013	1.015	1.018	1.020	1.022
4.0	1.003	1.005	1.008	1.010	1.013	1.015	1.017	1.020	1.022	1.024

Valores de $z^{(1)}$ para el cálculo de los factores por compresibilidad.

Tabla 2

T_r	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.80	-0.095	-0.028	-0.044	-0.058	-0.07	-0.08	-0.10	-0.11	-0.12	-0.13
0.85	-0.067	-0.031	0.049	0.064	-0.08	-0.09	-0.11	-0.12	-0.13	-0.14
0.90	0.042	-0.090	0.053	0.068	-0.085	-0.10	-0.11	-0.12	-0.13	-0.14
0.95	0.025	-0.050	0.10	0.072	-0.091	-0.10	-0.11	-0.12	-0.12	-0.13
1.00	-0.012	0.016	0.020	-0.05	-0.080	-0.090	-0.099	-0.108	-0.115	-0.123
1.05	0.000	+0.001	+0.005	+0.015	+0.02	+0.01	-0.01	-0.04	-0.06	-0.07
1.10	+0.002	0.008	0.016	0.030	0.055	0.082	+0.11	+0.082	+0.035	0.000
1.15	0.004	0.012	0.021	0.040	0.064	0.093	0.12	0.140	0.136	+0.100
1.20	0.006	0.014	0.025	0.043	0.07	0.10	0.13	0.16	0.17	0.17
1.25	0.007	0.016	0.028	0.046	0.07	0.10	0.13	0.16	0.18	0.19
1.30	0.008	0.018	0.031	0.05	0.07	0.10	0.13	0.16	0.18	0.20
1.40	0.012	0.025	0.039	0.05	0.07	0.10	0.13	0.16	0.18	0.19
1.50	0.016	0.032	0.051	0.06	0.08	0.10	0.13	0.15	0.17	0.18
1.60	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.17
1.70	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.15	0.16
1.80	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15
1.90	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15
2.0	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15
2.5	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15
3.0	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15
3.5	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15
4.0	0.018	0.035	0.051	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15

Valores de $z^{(1)}$ cerca de las dos regiones de fase

T_r	0.4	0.6	0.8	1.0
0.90	-0.09	-0.053	-0.068	-0.085
0.91	-0.08	-0.053	-0.069	-0.087
0.92	-0.072	-0.18	-0.070	-0.089
0.93	-0.066	-0.15	-0.071	-0.090
0.94	-0.058	-0.12	-0.072	-0.091
0.95	-0.050	-0.10	-0.072	-0.091
0.96	-0.042	-0.08	-0.072	-0.091
0.97	-0.035	-0.065	-0.07	-0.091
0.98	-0.027	-0.050	-0.11	-0.090
0.99	-0.021	-0.033	-0.08	-0.087
1.00	-0.016	-0.020	-0.05	-0.080
1.01	-0.012	-0.012	-0.02	-0.02
1.02	-0.008	-0.006	0.00	0.01
1.03	-0.005	-0.001	+0.005	0.00
1.04	-0.002	+0.002	0.010	+0.01
1.05	+0.001	+0.005	0.015	+0.02

Tabla 3

AVANCES EN EL CALCULO DEL VIRIAL.

Sabemos que aunque la ecuación de estado del virial, puede ser argumentada rigurosamente desde el punto de vista teórico, es necesario establecer una contrastación con los resultados experimentales, de modo de ajustar los posibles parámetros macroscópicos. Aunque el objeto primordial del establecimiento de una teoría unificada de estados correspondientes, es con el fin de poder evaluar (con la mayor exactitud posible) las consecuencias termodinámicas que resulten de variaciones de estados del sistema, y estas variaciones de acuerdo con la termodinámica clásica, son funciones potenciales, es decir, dependen de los estados iniciales y finales, de modo que quedan en segundo término las posibles teorías que involucran niveles moleculares. \square

En el trabajo desarrollado recientemente por los investigadores Shinn Der-Chang, la teoría fue argumentada en base a lo que a final de cuentas ha motivado la especulación teórica, que esta en los niveles que hemos denominado microscópicos, y que es la tendencia actual que siguen los investigadores que estan en la avanzada de la teoría de los estados correspondientes.

En esta parte trataré de hacer un vínculo entre estas bases teóricas y las realidades experimentales actuales, que son a final de todo las que tienen la última palabra.

Como hemos visto, el establecimiento adecuado de una ecuación del virial es de mucha importancia, y de hecho es la que nos provee el método de contrastación antes mencionado:

$$1. \quad Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Una de las desventajas de la ecuación anterior, es el desvanecimiento sucesivo del conocimiento de los coeficientes viriales más allá del segundo, trayendo como resultado que la utilidad de la ecuación del virial este limitada a densidades generalmente moderadas. Sin embargo, puede ser extendida arriba de la densidad crítica con la inclusión de un tercer parámetro; lo cual puede ser útil en la representación del comportamiento en la fase de vapor de compuestos puros y de sus mezclas.

Es de considerable interés el investigar los coeficientes del virial a partir de una función potencial simple "El pozo cuadrado" de potencial, el cual es la forma mas simple en forma teniendo la distinción básica de poseer regiones de atracción y formas de repulsión. Por lo tanto podemos esperar que provea una mejor información de las fuerzas intermoleculares y que sirva como un modelo de correlación para la interpolación y extrapolación. En general, el calculo del segundo coeficiente del virial no es muy simple para el tipo de potencial escogido. La predicción de terceros coeficientes viriales usando las constantes de fuerza obtenidas solamente de la correlación del segundo coeficiente virial es por lo tanto incierta.

Presentaré aquí primeramente los trabajos de Shinn-Der Chang y de B. C.-Y. Lu del departamento de ingeniería química de la universidad de Ottawa. Cuyo proposito es el estudio de la posibilidad de evaluar los coeficientes terceros del virial de fluidos normales y sus mezclas por medio del potencial antes mencionado.

Es interesante este trabajo, debido a que es realmente un avance, y quizas uno de los pocos en la dirección de la investigación de Pitzer.

Los segundos coeficientes del virial y los datos de compresibilidad de fluidos normales puros fueron usados para correlacionar - constantes de fuerza, para las cuales fueron expresados en términos de tres parámetros T_c , p_c y el factor acéntrico w .

Los resultados de esta correlación pueden ser usados para - predecir los factores de compresibilidad, así como los segundos y terceros coeficientes viriales de los fluidos normales y de sus mezclas. No discutiendo aquí el cálculo de otras propiedades tales como fugacidades y entalpías.

Principiaremos resumiendo el potencial "pozo cuadrado", el - cual puede ser escrito como sigue:

$$\begin{array}{ll} 2-a. & \Gamma(r) = \infty & 0 < r < \sigma \\ 2-b. & \Gamma(r) = -\epsilon & \sigma < r < \delta\sigma \\ 2-c. & \Gamma(r) = 0 & r > \delta\sigma \end{array}$$

Para dos moléculas cualesquiera, las constantes de fuerza - pueden ser escritas como sigue

$$\begin{array}{l} 3-a. \quad \sqrt{\alpha\beta} = (\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}) / 2 \\ 3-b. \quad \int \alpha\beta = (\int \alpha + \int \beta) / 2 \\ 3-c. \quad \epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha} \cdot \epsilon_{\beta})^{1/2} (1 - K_{\alpha\beta}) \end{array}$$

En $\sum_c K_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha = \beta$, de otra forma $K_{\alpha\beta}$ es una caracteris- tica binaria del par $\alpha - \beta$

Ahora sea

$$\begin{aligned} (b_0)_{\alpha\beta} &= \frac{2}{3} \pi N \sqrt{\alpha\beta}^3 \\ 3. \quad \Delta_{\alpha\beta} &= [\exp(\epsilon_{\alpha\beta} / RT) - 1] \end{aligned}$$

Los segundos y terceros coeficientes del virial pueden ser - escritos como sigue:

$$\begin{aligned} 4. \quad B_{\alpha T}(T) &= (b_0)_{\alpha\beta} [1 - (\int \alpha\beta^3 - 1) \Delta_{\alpha\beta}] \\ 5. \quad C_{\alpha\beta T}(T) &= \frac{N^2}{3} \{ I(0) - [I(1,1) \Delta_{\alpha\beta} + I(1,2) \Delta_{\alpha\beta} + I(1,3) \Delta_{\alpha\beta}] + \end{aligned}$$

$$+ \left[I(2,1) \Delta_{\alpha\beta} \Delta_{\alpha r} + I(2,2) \Delta_{\alpha\beta} \Delta_{\beta r} + I(2,3) \Delta_{\alpha r} \Delta_{\beta r} \right] - \\ - \left[I(3) \Delta_{\alpha\beta} \Delta_{\alpha r} \Delta_{\beta r} \right] \}$$

Donde las expresiones para todas las funciones de I de la ecuación 5 están disponibles en la literatura (ver Hirschfelder Curtis y Bird -molecular theory of gases and liquids).

Los segundos y terceros coeficientes del virial pueden ser calculados de:

$$6. \quad B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad y$$

$$7. \quad C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

CORRELACION DE LAS CONSTANTES DE FUERZA.

Por una extensión de la ley de estados correspondientes las constantes de fuerza del potencial "pozo cuadrado" fueron agrupadas en formas adimensionales siendo despues expresadas en términos del factor acéntrico w como se muestra en las ecuaciones 8-10.

$$8. \quad \frac{b_0 P_c}{Z_c R T_c} = g_1 + g_4 w + g_2 w^2$$

$$9. \quad S = g_2 + g_5 w + g_8 w^2$$

$$10. \quad \frac{E}{R T_c} = g_3 + g_6 w + g_9 w^2 \\ Z_c = 0.291 - 0.08 w$$

Donde se escogieron cien puntos de los segundos coeficientes del virial con respecto a la temperatura reducida y el factor acéntrico de la compilación de Dymond (coeficientes viriales de los gases Oxford university Press) con $T_r \leq 0.8$ y fueron usados para obtener los valores de g_i para un rango bajo de temperaturas ($0.8 \leq T_r \leq 2.0$) a través de las ecuaciones 4 y 9-10. Los factores de compresibilidad toma--

dos de las tablas generalizadas de Pitzer con $T_r=0.6$ fueron usados para obtener los g_i valores para un rango de altas temperaturas ($0.8 \leq T_r$

2.0) por medio de una técnica de regresión no lineal, la cual contempla las ecuaciones 1,4,5 y 8-10. En la correlación existen constricciones de modo de satisfacer los valores del segundo coeficiente del virial obtenidos de la correlación para el rango de baja temperatura.

Los valores numericos de g_i obtenidos están presentes en la tabla adjunta.

i	rango bajo de temp $0.5 \leq T_r \leq 0.8$	rango alto de temp $0.8 \leq T_r \leq 2.0$
1	0.37161	0.57204
2	1.7194	1.8077
3	0.70682	0.47755
4	-0.68080	0.37310
5	-2.7472	-1.1093
6	3.0780	0.73580
7	12.804	0.91613
8	3.7703	0.51824
9	-5.9934	0.26151

COMPARACION DE LOS RESULTADOS CALCULADOS.

Segundos coeficientes viriales.

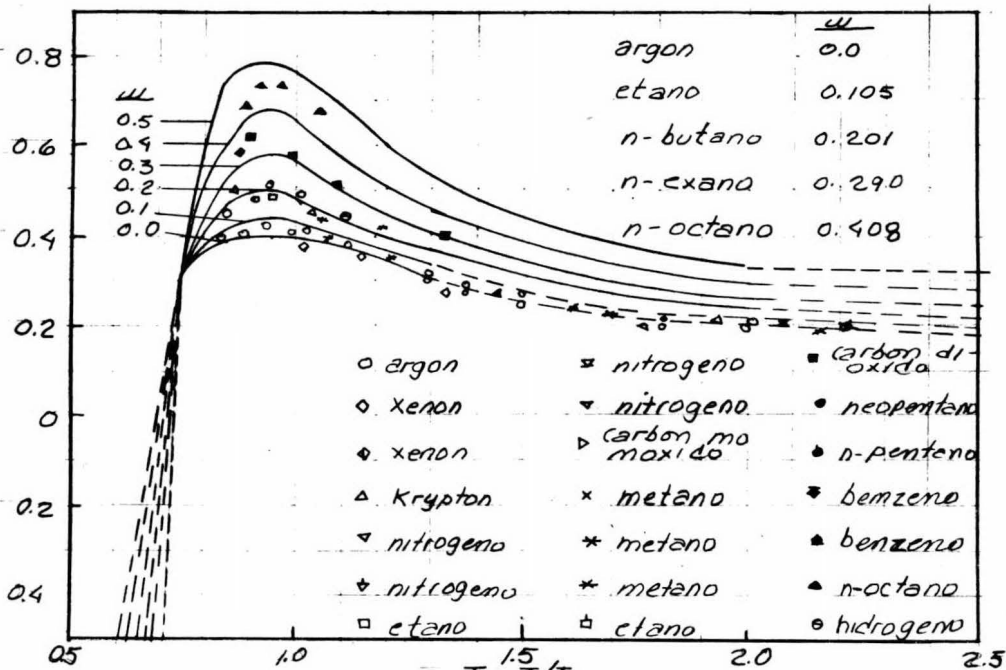
Los segundos coeficientes viriales de los fluidos normales - tomados de la compilación de Dymond son usados aquí como una base para la comparación. También está incluida la correlación bien conocida de Pitzer y Curl. Un sumario aparece en la siguiente tabla, consistente - de 504 puntos a temperaturas reducidas de 0.5 a 2.0 para 19 compuestos. El promedio sobre todas las desviaciones absolutas y relativas de esta correlación son de 21.0 ml/gmol y 3.0% respectivamente. Estas desviaciones comparadas favorablemente con aquellas calculadas a partir - de la correlación generalizada de Pitzer y Curl (27.1 ml/gmol y 3.7% - respectivamente) entre los 19 compuestos escogidos al hacer esta comparación, el resultado de 14 compuestos se ve que es un poco superior al trabajo de Pitzer y Curl.

compuesto	Rango de temp. reducida	no. de puntos	prom desu. abs (mil/moi)			
			Curl	Chang	Pitzer Shinn-der	Pitzer Shinn-der
			prom desu. rett (%)			
			Curl	Chang	Pitzer Shinn-der	Pitzer Shinn-der
			Curl	Chang		
argon	0.54-1.99	11	4.4	2.2	2.5	2.2
kripton	0.53-1.91	11	9.9	3.0	3.7	1.9
xenon	0.95-1.90	7	1.2	0.7	1.4	1.0
oxigeno	0.58-1.94	9	4.2	3.1	5.2	4.5
nitrogeno	0.59-1.98	9	4.4	1.9	2.7	1.5
metano	0.58-1.83	13	6.4	6.1	3.1	3.3
etano	0.72-1.64	11	6.4	2.8	3.1	2.0
propano	0.70-1.49	13	8.5	4.1	3.0	1.9
n-butano	0.59-1.32	16	10.3	7.1	1.7	1.5
n-pentano	0.58-0.96	32	52.9	43.8	5.3	4.1
i-pentano	0.59-1.03	42	26.1	27.6	3.4	3.8
n-hexano	0.59-0.82	49	36.8	43.6	3.1	3.6
ciclohexano	0.53-0.86	32	35.4	32.0	3.7	3.1
n-octano	0.66-0.73	13	47.5	75.3	2.7	4.0
eteno	0.64-1.67	81	9.2	13.1	4.2	5.6
propeno	0.83-1.13	15	7.9	6.2	3.3	2.5
buteno-1	0.58-1.00	17	22.3	16.9	3.9	2.6
n-octeno-1	0.62-0.71	11	185.0	68.3	10.1	3.6
Benceno	0.53-1.02	112	35.2	40.3	3.4	3.9

TERCEROS COEFICIENTES DEL VIRIAL

Los terceros coeficientes del virial han sido también calculados por Shinn-Der Chang en base a la ecuación 5 con las constantes tomadas de la tabla 1, los resultados han sido presentados como líneas solidas en la figura 1 junto con los datos experimentales. El grado de aproximación puede ser considerado como muy bueno, es conveniente decir aquí, que los datos calculados por estos investigadores han servido de base para otros trabajos de investigación en campos adyacentes - como el caso del desarrollo de la correlación empírica de los terceros coeficientes viriales calculada por Prausnitz.

$$C \left(\frac{P_c}{Z_c R T_c} \right)^2$$



correlacion de los terceros coeficientes del virial de fluidos normales.

FACTORES DE COMPRESIBILIDAD.

Los coeficientes de compresibilidad pueden ser calculados directamente de la ecuación 1, sin embargo con el propósito de utilizar las tablas generalizadas de Pitzer, la ecuación 1 fue rearrreglada como sigue de modo de calcular los factores de compresibilidad de un componente puro

$$Z = 1 + B^{\circ} \rho_r + C^{\circ} \rho_r^2$$

Donde

$$\begin{aligned} \rho_r &= Z_c P_r / (Z T_r) \\ B^{\circ} &= B (P_c / (Z_c R T_c)) \\ C^{\circ} &= C (P_c / Z_c R T_c)^2 \end{aligned}$$

Los resultados para el cálculo fueron comparados con los reportados por Pitzer en los rangos del factor acéntrico w de 0 a 0.5, de temperaturas reducidas de 0.8 a 2.0 y de densidades reducidas arriba de 1. Un resumen de esa comparación está dado en la tabla 3. Donde se puede ver que la desviación se hace más grande con la inclusión de estados de densidad reducida mayor. Sin embargo los resultados calculados son satisfactorios arriba de la máxima densidad reducida 1.0

ρ_r^+	$\omega \pm$	No. de esta- dos.	prom. ΔZ
0.0-0.2	0.0-0.5	560	0.0028
0.0-0.3	0.0-0.5	875	0.0029
0.0-0.4	0.0-0.5	1118	0.0029
0.0-0.5	0.0-0.5	1323	0.0032
0.0-0.6	0.0-0.5	1466	0.0038
0.0-0.7	0.0-0.5	1581	0.0048
0.0-0.8	0.0-0.5	1671	0.0060
0.0-0.9	0.0-0.5	1757	0.0072
0.0-1.0	0.0-0.5	1865	0.0094

desviación promedio entre los valores calculados de z y aquellos listados en las tablas de Pitzer

TABLA: 3

CONCLUSIONES

Parece ser que aún, el conocimiento humano no es capaz de interpretar adecuadamente lo que llamamos microcosmos, y observamos así, que los intentos por explicarlo están en base a hechos que directa o indirectamente están relacionados con los sucesos que nos son familiares y directamente observables. Por otra parte creo que es justo el querer establecer una continuidad entre los sucesos a los cuales aplicando nuestras muy particulares escalas situamos en el micro y macrocosmos, puesto que los sucesos físicos no están en función de escalas, sino que son las manifestaciones de ellos las que sumadas unas con otras van dando los cambios cuantitativos y cualitativos, cambios que en un momento dado nos es posible observar; y es a partir de este momento en que empezamos a establecer nuestras leyes de suma, siguiendo modelos cuya escala es demasiado grande para evaluar los hechos primeros.

El espíritu de la generalización que anima el intelecto y forma la idea de grupo, donde analizando los hechos que establecemos como primarios nos permiten encontrar teoremas en que a partir de uno podemos encontrar varios pertenecientes a la misma especie, ha servido para unificar muchos hechos que aparentemente guardaban poca relación, esto me hace pensar en el universo como un gran rompecabezas del cual hemos empezado a armar sectores, pero que aun no ha sido posible unirlos entre sí. Si pensamos en una continuidad, debemos estar convencidos que esa unión existe, y que poco a poco los sectores van a ir creciendo hasta encontrarse.

Pasando a la explicación que llamamos científica, lo que co-

nocemos como física clásica, y que no es otra cosa que el cúmulo de -- nuestras experiencias, nos hace posible describir el curso de los sucesos naturales como una evolución conforme a la causalidad dentro del marco del espacio y el tiempo, presentandonos así modelos claros y precisos a nuestra imaginación.

Sabemos que en un problema específico las leyes causales no nos son conocidas a priori, sino que debemos encontrarlas en la naturaleza. Sin embargo, como resultado de la experiencia científica durante muchas generaciones, junto con una base general de experiencia humana común a lo largo de innumerables siglos, se han desarrollado métodos bastante bien definidos para descubrir esas leyes causales.

Por supuesto, nos es sabido la existencia de patrones regulares de comportamiento dentro de una gran gama de condiciones, y esto es lo que nos sugiere la existencia de leyes causales. Cuando nos percatamos de tales regularidades no debemos pensar que han surgido en forma arbitraria, caprichosa o casual, sino como es justo aceptar que son el resultado de un gran cúmulo de observaciones, que nos llevan al planteamiento necesario de una regularidad. En este sentido la regularidad estadística constituye un ejemplo de la unidad entre la casualidad y la necesidad.

Quizas la tarea más importante del científico esté en el hecho de ser capaz de observar estas regularidades cuando se presenten, y una vez que las haya encontrado proceder a establecer hipótesis sobre estas leyes que expliquen esas regularidades y permitan comprender su origen en una forma racional. En general, esas hipótesis lo conducirán a nuevas predicciones de cosas no contenidas en los datos empíri--

cos que las originaron. Tales predicciones podran ser llevadas entonces a las comprobaciones, ya sea por medio de una observación de los fenómenos que ocurren por si mismos, o mediante el procedimiento más activo de realizar experimentos.

Aun el caso de que los experimentos reproducibles y controlados no sean posibles, y a pesar de que las condiciones del problema no puedan ser definidas con precisión, es posible descubrir por lo menos algunas de las causas significativas de un conjunto dado de fenómenos. Esto es factible si se trata de descubrir cuales de los procesos pasados pueden haber dado origen a las relaciones observadas existentes entre esos fenómenos.

En la practica en muchas ocasiones es posible al estudiar un problema dado con un cierto grado de aproximación, sin antes tomar en cuenta la infinidad de factores que se necesitan para predecir con una precisión perfecta cualquier resultado dado, para ello hechamos mano de una herramienta que sea capaz de analizar las posibles contingencias que no son otra cosa que posibilidades que existen fuera del contexto bajo consideración, y es entonces cuando formulamos leyes en el concepto azar, el cual no es más que una medida de nuestra ignorancia, y diremos aquí que los fenómenos fortuitos son aquellos de los que ignoramos las leyes que los rigen.

Al comprobar el ritmo homogéneo en que suceden algunos hechos con el aumento cuantitativo de sus partes, la intuición nos conduce a postular cómodas leyes globales, donde la causalidad es relegada y se prefiere el concepto de probabilidad como un sustituto adecuado por el momento, pero el cual tiene que ser removido cuando las causas han sido determinadas.

El concepto azar debe manejarse como un medio de saltar pa--
sos de modo de agilizar el proceso de investigación, pero de ningún mo
do como un hecho completamente establecido.

Por ahora no contamos más que con una poca evidencia, y nuestra
experiencia en relación al conocimiento del universo no se remonta_
más que a unos cuantos años, y no ha sido sino hasta hace poco cuando_
se empezó a sistematizar el conocimiento, por eso hasta este momento, -
nuestras perspectivas y conocimientos de las leyes naturales no nos -
permiten una comprensión completa, y solamente con el progreso de la -
ciencia se desarrollarán nuevas teorías, obteniendo más perspectivas -
desde puntos de vista más amplios y detallados. Pero debamos estar con
cientes de que por el momento nuestras teorías tienen un rango de vali
dez limitado, bajo condiciones también limitadas, y que el extrapolar_
es únicamente especular, y esto nos lleva a predicciones erróneas. El_
descubrir estos errores, así como el complementar las teorías y modelos
parcialmente válidos, es el reto al intelecto humano y la energía que_
mueve a la ciencia.

APENDICE I

FUGACIDAD Y ACTIVIDAD

En 1907 G. N. Lewis introdujo los conceptos de fugacidad y actividad de modo de poder simplificar el análisis de los casos en los cuales las leyes ideales de gases y líquidos se apartan de las condiciones experimentales.

La función fugacidad fue definida como:

$$1. \quad dF = V dp \quad \text{para } T = cte$$

Donde para el caso especial en que la substancia fuera un gas ideal tendríamos $V = RT/P$ y por lo tanto

$$2. \quad dF = RT d(\ln p)$$

De modo de preservar la forma de la ecuación para otros casos en los cuales no hay "idealidad" Lewis definió una función especial por medio de la ecuación:

$$3. \quad dF = RT d(\ln f) = V dp$$

Donde f es la fugacidad del sistema.

Al integrar la ecuación pasada a temperatura constante entre dos estados diferentes de presiones tenemos:

$$4. \quad F - F^{\circ} = RT \ln \frac{f}{f^{\circ}} = \int_{P^{\circ}}^P V dp$$

Donde P° es la presión en un estado arbitrario estandarizado. Al comparar las ecuaciones 2 y 3 podemos ver que para un gas ideal, la fugacidad es proporcional a la presión. Es importante mencio

nar aquí la opinión del termodinámico G, Tunell quien afirma en su riguroso y exhaustivo estudio de la definición de fugacidad que la ecuación 4 no define la fugacidad en todos los estados a lo largo de una isotérma dada, debido a que cuando p tiende a cero, f^0 tiende a - .

Matemáticamente:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

Tunell sugiere la siguiente ecuación como una manera más satisfactoria de definir la fugacidad:

$$6. RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp$$

Donde α es la función de $(RT/P) - V$.

De ningún modo la definición de Tunell cambia la evaluación numérica de la fugacidad debido a que la ecuación 6 ha sido usada para su evaluación por Lewis y Randall y todos los investigadores subsiguientes. Además, ambas definiciones, la de Tunell y la de Lewis guían a expresiones idénticas a partir de las ecuaciones de estado para el cálculo de la fugacidad.

La ecuación 4 puede ser reescrita como:

$$RT \ln f - RT \ln f^0 = \int V dp - RT \ln p^0$$

y puesto que $f^0 = p^0$

$$7. \ln f = \frac{1}{RT} \int V dp$$

En muchos casos es más conveniente tratar simplemente con la razón de la fugacidad en un estado dado entre otra dada en condiciones estandarizadas a la misma temperatura.

Definición de actividad.

$$8. \quad a = \frac{f}{f^0}$$

Donde de acuerdo con la ecuación 4 tenemos:

$$9. \quad F - F^0 = RT \ln a$$

De aquí vemos que la actividad puede ser definida directamente en base a esta ecuación en lugar de referirnos a la fugacidad.

Se sabe que el volumen de cualquier gas o vapor puede ser convenientemente representado en base a una carta generalizada en la que esté incluido el factor de compresibilidad ($z = PV/RT$) contra la presión reducida $P_r = P/P_c$ utilizando como parámetro la temperatura reducida $T_r = T/T_c$. De esta forma esta carta representaría el comportamiento aproximado de todos los gases, y una ecuación que representara z como una función de P_r y T_r sería una ecuación generalizada de estado. Utilizando la carta o bien a partir de la ecuación correspondiente, podríamos calcular propiedades termodinámicas tales como $f, H,$ y S .

Por otro lado si:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT}$$

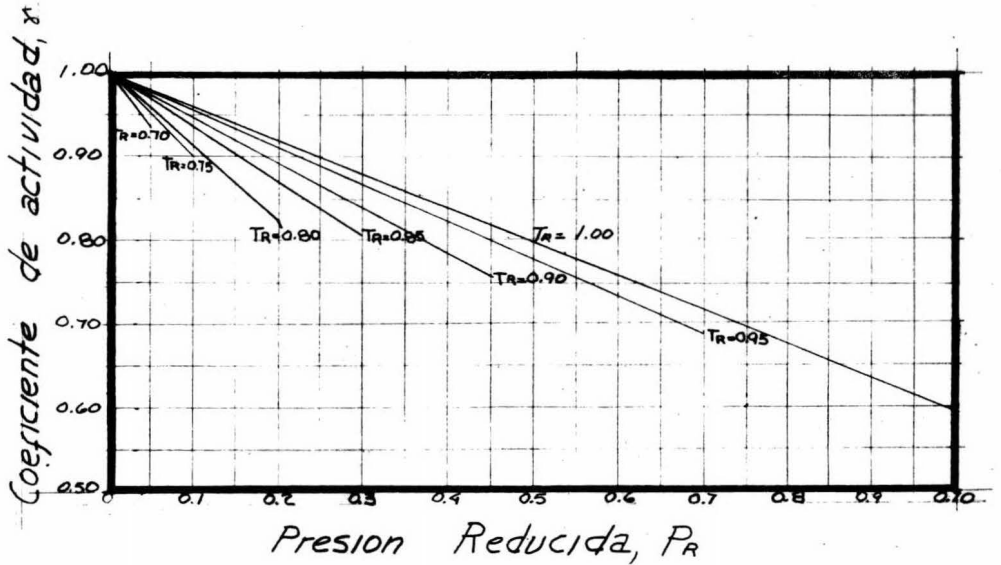
La ecuación 4 puede ser puesta en la forma:

$$10. \log \frac{f}{f^0} = \int_{p^0}^P z \, d \log p$$

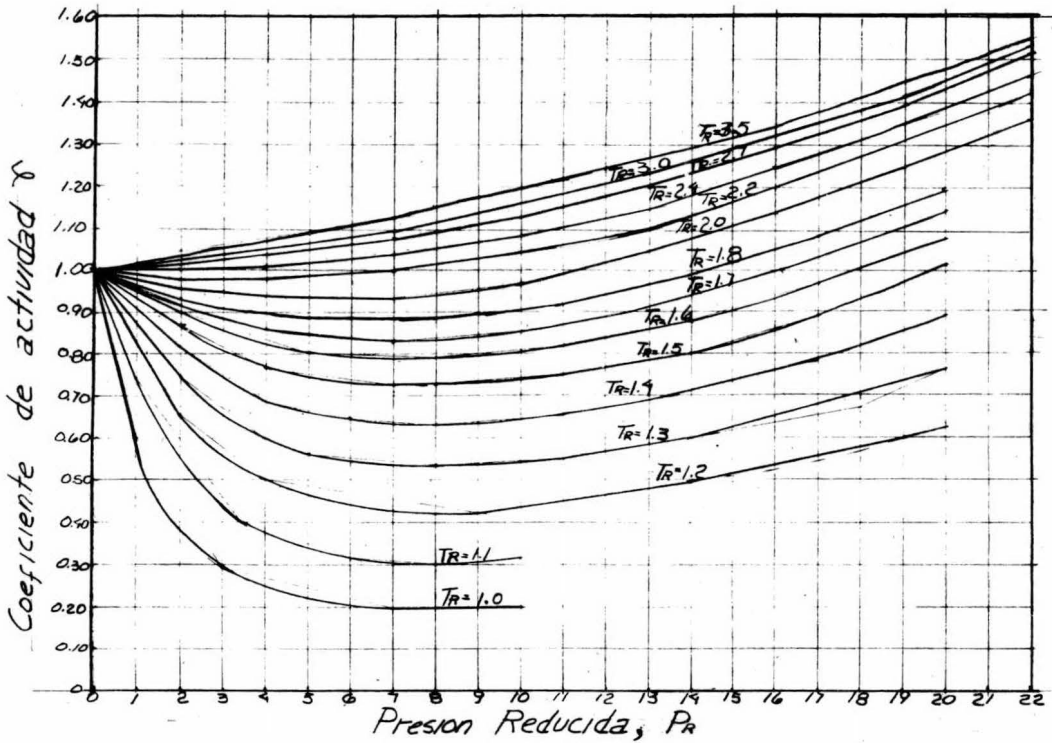
Y en la gráfica podemos leer los valores de z para varios - valores de P_r a una T_r dada graficados contra $\log P$. El área bajo la curva a una presión definida tal como $P^0 = 1$ o $P^0 = 0.1$ atm. da el valor del $\log f/f^0$, y asumiendo que $f^0 = p^0$ obtenemos el valor de f .

Varias cartas generalizadas se han propuesto en base a este método. R. H. Newton calculo la fugacidad para un gran número de substancias por medio de un método gráfico a partir de datos de PVT, y expresó los resultados por medio de tres cartas.

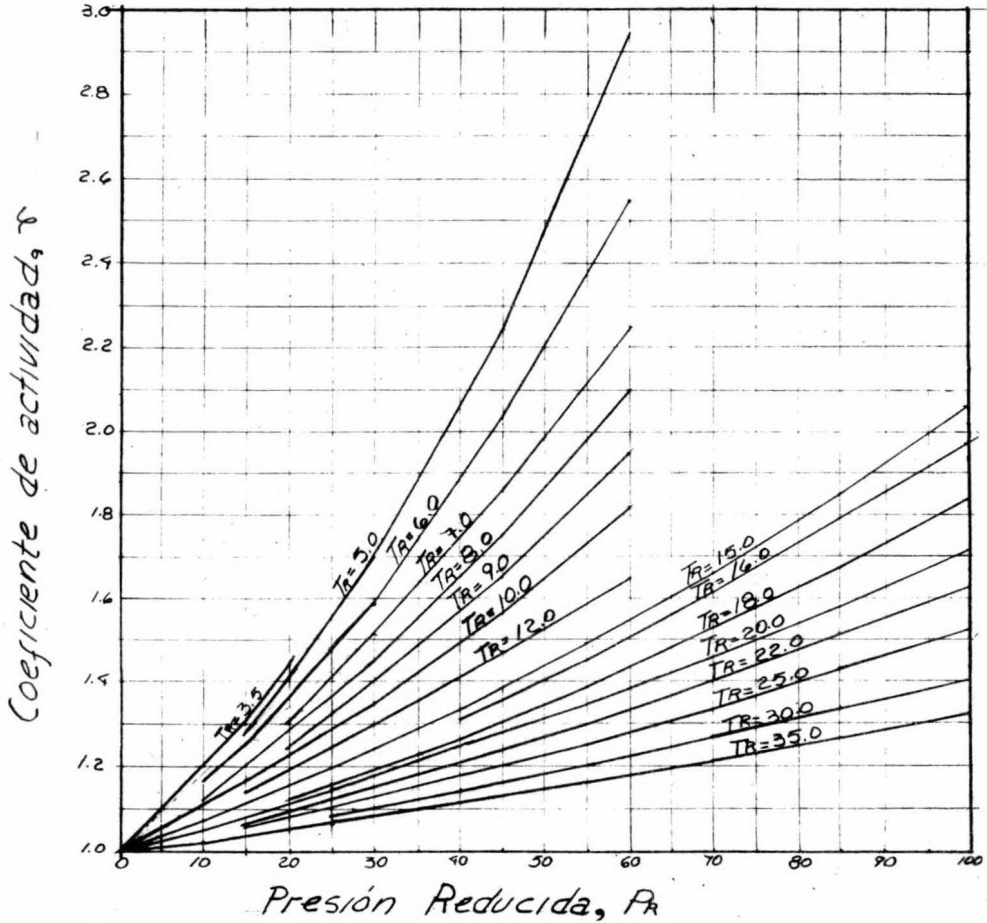
Coefficientes de fugacidad de gases puros
(Rango bajo de presión).



Coefficientes de fugacidad de gases puros.
(Rango intermedio de presión.)



Coeficientes de fugacidad de gases puros.
(Rango alto de presión).



A partir de esas gráficas se puede obtener el coeficiente - de actividad γ y por lo tanto la fugacidad bajo casi cualquier condición para una sustancia cuyos datos críticos son conocidos.

Tenemos que la definición de f y de z a $T = \text{cte}$ nos lleva a:

$$d(\ln f) = z d(\ln p)$$

Restando $d(\ln P)$ y dado que $P = P_c P_r$ tenemos que :

$$\text{ii. } \ln \frac{f}{P} = \ln \gamma = \int_{P_R}^{P_R^0} (z-1) d(\ln P_R)$$

Donde P_r^0 es la presión reducida en el estado estandar donde suponemos que el gas se comporta idealmente. Con la ayuda de esta ecuación, se puede obtener el coeficiente de actividad como una función de la P_r y de la T_r a partir de una carta generalizada con factor de compresibilidad. y este es el método que utilizo Watson y Smith, los cuales realizaron la integración graficamente. Ellos indicaron el máximo error al predecir el volumen (15%), mientras que los errores al calcular otras propiedades están en el rango del 5 al 35%. Estos porcentajes indican el grado en que las sustancias concuerdan con la hipótesis de los estados correspondientes.

De una forma similar a la anterior podemos aproximar a partir de los datos generalizados de factor de compresibilidad. Por ejemplo no es muy difícil probar que para la entalpia tenemos:

$$dH = C_p dT + [V - T(\partial V / \partial T)_p] dp$$

Donde diferenciando con respecto a la presión a $T = \text{cte}$:

$$12. \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

La cual puede ser integrada con la ayuda de los valores de z obtenidos de la carta generalizada de factor de compresibilidad.

Quando se empezaron a elaborar estas cartas, a los termodinámicos que las elaboraban no los guiaban otros intereses que el estudio de las substancias en general, y al llevar a cabo esto se empezaron a dar cuenta que habia algunas que se agrupaban al emplear sobre ellas modelos, esto hizo pensar que deberian haber parámetros microscópicos que eran afines, y empezó el estudio de estos nuevos parámetros.

Más tarde con el enorme desarrollo que trajo consigo la explotación de los hidrocarburos, se hizo necesario conocer muy de cerca el comportamiento químico de estos, tanto para el tratamiento adecuado como para la elaboración de equipo en las plantas refinadoras, y los estudios que antaño podian esperar años a que se realizasen se tubieron que llevar a cabo con planes de urgencia, y así fue como las grandes compañías petroleras empezaron a invertir grandes sumas de dinero en estas investigaciones.

Cope, Lewis W Wber, y Lewis y Luke representaron el factor de compresibilidad z para hidrocarburos como función de P_r y T_r por una relación en parte algebraica y en parte gráfica, y a partir de ella obtubieron relaciones para H y E como funciones de la presión.

Tambien Watson y Nelson derivaron ecuaciones para z como funciones de P_r y T_r para hidrocarburos sobre un rango limitado y usa

ron esas ecuaciones de estado para poder integrar la ecuación 12, y finalmente presentaron los valores en una gráfica de $(H^{\circ} - H)/T$ Vs P_r a varios valores de T_r .

Esa gráfica fue obtenida por Watson y Smith de la siguiente forma:

dato que:

$$13. \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{H^{\circ} - H}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

Donde

H - Entalpía molal a P y T

H° - Entalpía molal a la misma T pero a la presión estandar

P° donde el gas es ideal y H no cambia con la presión.

puesto que $f = \gamma P$

$$14. \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)$$

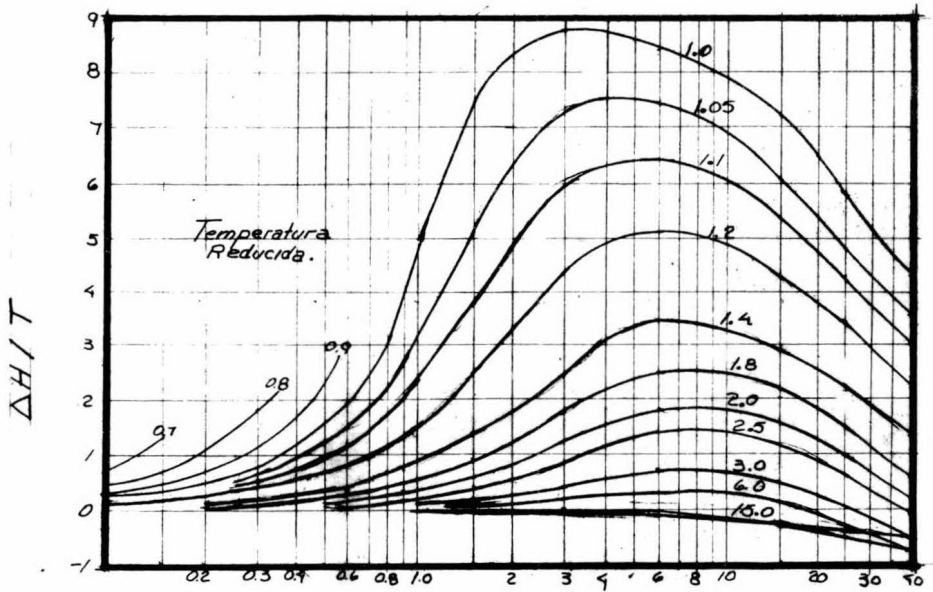
tenemos

$$15. \frac{\Delta H^{\circ}}{T} = R T_R T_C \left(\frac{\partial \ln \gamma}{T_C \partial T_R} \right)_P = R \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln T_R} \right)_{P_R}$$

Donde los valores de la pendiente fueron obtenidos por diferenciación gráfica en una gráfica de γ contra T_r con la P_r como parámetro.

La gráfica así obtenida es un modo simple de obtener la entalpía de cualquier sustancia cuyas condiciones críticas de temperatura y presión son conocidas.

Carta Generalizada de diferencia de entalpia.



Presion Reducida.

También podemos llevar a cabo otras generalizaciones sobre propiedades termodinámicas.

Podemos probar que:

$$16. C_P^o - C_P = \frac{H^o - H}{T} + \left\{ \frac{\partial [(H^o - H)/T]}{\partial (1/T_R)} \right\}_{P_R}$$

$$17. \mu C_P = \frac{T_C T_R}{P_C} \left\{ \frac{\partial (H^o - H)/T}{\partial P_R} \right\}_{T_R}$$

Si utilizamos la gráfica anterior conociendo P_C y T_C , podemos obtener el calor específico y el coeficiente de Joule-Thomson para presiones elevadas. Aplicando estas ecuaciones Watson y Smith formaron gráficas para el cálculo de esto.

La utilización de z_c como tercer parámetro dió resultados muy favorables, ya que el error teórico en relación a los resultados experimentales se dedujo considerablemente. Además de resultar ecuaciones generalizadas relativamente sencillas, los parámetros que intervenían eran función únicamente de p , T y V . Greenkrn, Hougen y Lydersen reunieron datos de 82 compuestos en estados tanto sólido como líquidos y construyeron tablas generalizadas, más tarde fueron ampliadas éstas de modo de que contuvieran gran número de datos experimentales. Al encontrar los factores de compresibilidad críticos se vio la conveniencia de separar las substancias en cuatro tipos de acuerdo con el valor experimental obtenido de z_c

1 ^o .	- z_c	0.232	
2 ^o .	- z_c	0.24	-0.26
3 ^o .	- z_c	0.26	-0.28
4 ^o .	- z_c	0.28	-0.30

Y como dije anteriormente, ésto es una forma macroscópica de —
ver la afinidad microscópica de los compuestos tratados, y aquí podemos —
concluir el primer paso en el desarrollo de esta teoría.

APENDICE II

TEOREMA DEL VIRIAL GENERALIZADO

En el análisis de Stiel sobre la teoría de los estados correspondientes como hemos visto, parte de la generalización de los coeficientes viriales, en base a parámetros macroscópicos y microscópicos, usando despues relaciones entre ellos, de modo de argumentar la teoría en función de las propiedades internas de la materia.

En este punto, es conveniente de modo de formalizar las cosas establecer una generalización del teorema del virial a un campo más amplio como es el caso de la mecánica cuantica.

Una de las primeras generalizaciones en el terreno de la cuantica fue deducida por Slater en 1933, la deducción se basa en condiciones a la frontera del análisis de funciones de onda cuyos términos se desvanecen al acercarse a las condiciones de frontera. Visto esto con más detalle podemos notar que lo anterior ocurre solamente cuando la función de onda ψ y sus derivadas se desvanecen. Mientras esto es enteramente cierto para los estados límite del átomo, molécula o cristal, el cual no este confinado en un lugar exacto, para el caso en que el sistema este contenido en un recipiente finito habra que introducir un término extra de modo que el teorema del virial pueda ser expresado en términos de la mecánica cuantica como:

$$1. \quad 3V(\partial E / \partial V) = -2 \langle T \rangle + \langle C \rangle$$

Donde E es el eigenvalor de la función Hamiltoniana cuya eigen función correspondiente es ψ y si T es el operador de energía cinética, definimos el promedio como:

$$2. \quad \langle T \rangle = \int \psi^* T \psi d\tau$$

Y para el operador virial tenemos:

$$3. C = X_{\alpha} (\partial \phi / \partial X_{\alpha})$$

Donde ϕ es la energía potencial del sistema excluyendo los potenciales infinitos en las paredes del recipiente. Tenemos por otra parte que V es el volumen del recipiente y $\partial E / \partial V$ se evalúa para los cambios isotrópicos de volumen. Cuando el recipiente se vuelve infinito en extensión, el lado izquierdo de la ecuación 1 se vuelve cero recobrando la forma usual del teorema del virial para estados confinados.

Merzbacher (1970) da una prueba rigurosa del teorema del virial $\langle 2 \rangle_t = \langle C \rangle$ usando la representación de Heisenberg, la cual es paralela al caso clásico, pero en este método $\langle C \rangle$ debe contener como en el caso clásico, la contribución desde el infinito de las paredes potenciales. Aquí se prueba efectivamente que esta contribución es $-3 \langle E \rangle / V$.

El método usado para derivar la ecuación es muy simple y puede ser aplicado a los Hamiltonianos para sistemas en un campo magnético con un espín. La ecuación también puede ser aplicada directamente de modo de obtener ecuaciones de estado a partir de expresiones mecánicas conocidas:

$$4. PV = \frac{\sum_n [V (\partial E_n / \partial V)] \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)}$$

Donde la sumatoria es sobre todos los estados n . La ecuación da:

$$5. PV = 1/3 [\langle 2T \rangle - \langle C \rangle]$$

Donde $\langle \rangle$ indica el promedio mecánico estadístico como

en la ecuación 4, el cual en esta notación puede ser escrito como:

$$6 \quad -pV = - \left[V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \right]$$

La ecuación 5 es por supuesto bien conocida, pero no muy fácil de derivar.

DEMOSTRACION DE LA ECUACION 1

Considerese un sistema encerrado en un cubo de lado l . entonces tenemos, para un eigenvalor E y eigenfunción correspondiente γ

$$7 \quad E = \int_0^l \dots \int_0^l \gamma^* H \gamma d\gamma$$

Con la restricción

$$8 \quad \int_0^l \dots \int_0^l \gamma^* \gamma d\gamma = 1$$

Donde

$$9 \quad d\gamma = \prod_{i=1}^N dx_1^{(i)} dx_2^{(i)} dx_3^{(i)} = \prod_{i=1}^N dx^{(i)}$$

Siendo N el número de partículas.

Empleando ahora el artificio introducido por Green (1947), en el cual se usa para obtener la ecuación de estado de un fluido a partir de la función clásica de partición. Introducimos las variables adimensionales: $\theta^{(i)}$

$$10 \quad X^{(i)} = l \theta^{(i)}, \quad i=1, 2, 3, \dots, N$$

Las ecuaciones 7 y 8 se convierten en:

$$11 \quad E = l^{3N} \int_0^1 \dots \int_0^1 \gamma^* (l\theta) \left[\left(\frac{1}{l} \right) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta_x^{(1)} \partial \theta_x^{(1)}} + \phi(l\theta) \right] \psi(l\theta) d\theta$$

$$12. \int_0^y \int_0^1 \int_0^1 \psi^*(l\theta) \psi(l\theta) d\theta = 1$$

Donde $\psi(l\theta)$ por ejemplo es menor que

$$\psi(l\theta^{(1)}, l\theta^{(2)}, \dots, l\theta^{(n)}) \text{ y } dx = l^{3N} d\theta$$

Al diferenciar ambas ecuaciones 11 y 12 con respecto a la l y substrayendo E veces la diferencial de la ecuación 12 de la ecuación 11 obtenemos:

$$13. l(\partial E / \partial l) = 3V(\partial E / \partial V) = \int_0^l \dots \int_0^1 \psi^* [-2T + \sum_x^{(M)} (\partial \phi / \partial x_x^{(M)})] \psi d\pi$$

Y así la ecuación 1 ha sido deducida. Podríamos notar que puesto que ψ se desvanece en el límite, $\partial \psi / \partial l$ es cero en el límite, y entonces la propiedad hermitiana de H puede ser utilizada para obtener la ecuación 13.

Podemos ver también que es posible dar una prueba similar utilizando un recipiente esférico, y en general al introducir la transformación 10, donde $l = V^{1/3}$ para cualquier recipiente de volumen V , podríamos obtener la ecuación 1 donde $\partial e / \partial V$ es la razón de cambio para los cambios isotrópicos de volumen.

UNA FORMA GENERAL DEL TEOREMA DEL VIRIAL.

En esta parte se probará una generalización de la mecánica cuántica y el teorema del virial clásico, el cual capacitará a las ecuaciones de estado para un sólido bajo esfuerzos no hidrostáticos a ser escritas, para el caso cuántico como:

$$14. V \theta_{ab} = - (1/m) [\langle P_a^{(M)} P_b^{(M)} \rangle] + [\langle X_b^{(M)} \partial \phi / \partial X_a^{(M)} \rangle]$$

Donde $P^{(M)}$ es el operador para el momentum para una partícula

μ ; con una expresión correspondiente para el resultado clásico. Θ es el tensor de Cauchy, el cual es usualmente simétrico, y aquí que es simétrico si ϕ es invariante a las rotaciones, como puede ser visto de la ecuación 14.

En el siguiente método, consideremos el recipiente V , el cual estará relacionado con una región fija V' por un esfuerzo uniforme infinitesimal tal que un punto x en V o en la superficie de V se relacione con un punto x' en V' o en la superficie de V' por la transformación infinitesimal:

$$15. \quad X = Ux' = (E + u) X'$$

Donde u es el tensor infinitesimal. Por esta transformación podemos escribir la ecuación 7 como:

$$16. \quad E = \int_V \psi^*(X) H \psi(X) d\tau = \int_{V'} \psi^*(Ux') H' \psi(Ux') / |V| d\tau'$$

donde:

$$|V| = \det(V)$$

$$d\tau' = \prod_{i=1}^N dx^{(i)'}$$

y

$$17. \quad H' = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) U_{\beta\alpha}^{-1} U_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial X_\beta^{(a)'}} \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^{(a)'}} + \phi(Ux')$$

La ecuación 9 será escrita en una forma similar. Ahora si V' es una región fija y diferenciando la ecuación 16 con respecto a un elemento u_{ab} de U . Diferenciando similarmente la ecuación 9. Substrayendo las dos ecuaciones resultantes y calculando el límite $U \rightarrow 0$ obtenemos:

$$18. \left(\frac{\partial E}{\partial \mu_{ab}} \right) = \int V \psi^*(x) \left[(1/m) P_a^{(\mu)} P_b^{(\mu)} + x_b^{(\mu)} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_a^{(\mu)}} \right) \right] \psi(x) dx$$

La diferenciación del término de energía cinética es fácil - usando $U = E - u$ para la aproximación infinitesimal, así:

$$19. \left(\frac{\partial E}{\partial \mu_{ab}} \right) = -(1/m) \langle P_a^{(\mu)} P_b^{(\mu)} \rangle + \langle x_b^{(\mu)} \frac{\partial \phi}{\partial x_a^{(\mu)}} \rangle$$

Que es la forma generalizada que da la mecánica cuantica para el teorema del virial. Si el volumen cambia isotropicamente, esto es:

$$20. dV = 3V du_{11} = 3V du_{22} = 3V du_{33}$$

y

$$21. 3V (E/V) = E/u_{aa}$$

Entonces la ecuación 1 es recobrada de la ecuación 19.

Si el recipiente fuera rectangular de lados l_x , l_y y l_z , entonces usando el método de la sección dos, pero utilizando la transformación para solo un componente ($x_a^{(i)} = l_a \theta^{(i)}$) podríamos tener, para un cambio en l_a solamente:

$$22. \frac{\partial}{\partial l_a} \left(\frac{\partial E}{\partial l_a} \right) = \frac{\partial E}{\partial \mu_{aa}} = -(1/m) \langle P_a^{(\mu)} P_a^{(\mu)} \rangle + \langle x_a^{(\mu)} \frac{\partial \phi}{\partial x_a^{(\mu)}} \rangle$$

El cual esta de acuerdo con la ecuación 19.

Si el recipiente es de extensión infinita, y ψ describe el estado a la frontera, entonces $\partial E / \partial u_{ab}$ será cero, y la forma generalizada del teorema del virial, para tal estado, el teorema del virial esta dado por la ecuación 19 con nueve términos los cuales son cero.

Si ϕ es independiente del eje coordenado de rotación, es -- facil ver que

$$23. \frac{\partial E}{\partial u_{ab}} = \frac{\partial E}{\partial u_{ba}}$$

Pero no será la misma si hay presente algún campo eléctrico o magnético.

La versión clásica del teorema generalizado del virial puede ser obtenida de la siguiente forma. El teorema clásico del virial -- (Goldstein 1951) se obtiene al considerar la derivada con respecto al tiempo:

$$d(\bar{x}^{(u)} \cdot \bar{p}^{(u)}) / dt$$

De modo de generalizar el argumento, necesitamos considerar el promedio de tiempo de la cantidad tensorial:

$$d(x_a^{(u)} p_b^{(u)}) / dt$$

Para obtener la forma:

$$24. (1/m) [P_a^{(u)} P_b^{(u)}] - [X_b^{(u)} \partial \psi / \partial x_a^{(u)}] = 0$$

Donde el potencial incluye aquel debido a las paredes. -- En el argumento usual se puede mostrar que la contribución de la pared potencial a el virial esta dada por $-3pV$. Donde tenemos que la contribución correspondiente a la ecuación 24 esta dada por:

$$25. [X_b^{(u)} \partial \psi / \partial x_a^{(u)}]_{\text{paredes}} = - \int_{\sigma} X_b \Theta_{aa} n_a d\sigma$$

Donde Θ es el tensor de esfuerzo de Cauchy, y la integración es sobre las paredes. Usando el teorema de la divergencia, la ecuación 25 se reduce a $-\nabla \Theta_{ab}$ de modo que la ecuación 24 se reduce a:

$$26. \nabla \Theta_{ab} = -(1/m) [P_a^{(u)} P_b^{(u)}] + [X_b^{(u)} \partial \phi / \partial x_a^{(u)}]$$

Donde los promedios para el tratamiento clásico hacen el primer cero cuando $a \neq b$.

Para obtener la ecuación de estado correspondiente para la mecánica cuántica, utilizaremos la expresión de la mecánica estadística:

$$27. \theta_{ab} = \partial f / \partial M_{ab} = [\partial E / \partial M_{ab}] \Pi / V$$

Donde $f = F/V$ así que las ecuaciones 19 y 27 conducen a la ecuación 14.

Si se consideran únicamente las fuerzas entre dos cuerpos, generalizando los métodos usuales podemos obtener ecuaciones de estado en términos no hidrostáticos:

$$28. \theta_{ab} = m [\langle P_a P_b \rangle] - 1/2 \int n_2(\bar{x}) (x_a x_b / r) \phi'(r) d\bar{x}$$

Donde $\phi(r)$ describe el potencial intermolecular; $n_2(\bar{x})$ es la función de distribución par para condiciones uniformes, esto es, esto da la probabilidad de encontrar un par de moléculas con un vector de separación x . La ecuación 28 es la misma que para el caso clásico excepto que omitimos $\langle \rangle$ en el primer término. Si tomamos la ecuación 28 y si $P = -1/3 \theta_{aa}$ es la presión promedio, obtendremos:

$$29. P = 2/3 [\text{K.E.}] - 1/6 \int n_2(x) r \phi'(r) d\bar{x}$$

La cual se reduce a la expresión hidrostática bien conocida cuando $\theta = -pE$, siendo E el tensor unitario. Otra forma de derivar la ecuación 28 es utilizando argumentos cinéticos.

Finalmente, el caso de $\phi = 0$ para partículas libres en un recipiente puede ser considerada, y vemos de la ecuación 5 que:

30. $PV = \frac{2}{3} U$

Donde U es el promedio de energía, el cual es verdadero tan
to para la física clásica como la cuántica. La ecuación 30 podría no_
haber sido obtenida del establecimiento usual del teorema del virial_
de la mecánica cuántica.

APLICACIONES PARA EL CASO DE CAMPOS MAGNETICOS

El sistema empleado en la sección II puede ser usado en sig temas que de encuentren en presencia de campos magnéticos, así como a aquellos que posean espín.

Por ejemplo, para partículas cargadas en un campo magnético uniforme \vec{B}

$$31. H = (1/2 m) |\vec{p} - q\vec{A}|^2 + \phi = T + \phi$$

Donde $A = 1/2 B r$, y no es difícil demostrar que en este -
caso

$$3V(\partial E/\partial V) = -2\langle T \rangle + \langle C \rangle - 2(q/m)\langle \vec{L} \cdot \vec{B} \rangle,$$

Y si $\phi = q^2/r$, entonces $\langle C \rangle = -\langle q \rangle$

Podemos ver que los términos del espín tales como $s \cdot \vec{B}$ no -
contribuirán al virial si B es uniforme.

DEDUCCION DEL TEOREMA DEL VIRIAL A PARTIR DE LA ECUACION DE MOVIMIENTO DE HEISENBERG.

El tratamiento de Merzbacher usa la ecuación de movimiento de Heisenberg para un operador \tilde{A} independiente del tiempo.

$$33. \frac{d\langle A \rangle}{dt} = (1/i\hbar) \int \psi^* (A\tilde{H} - \tilde{H}A) \psi d\tau$$

Es importante visualizar que esto es verdad solamente si la integración es sobre toda la superficie, tal superficie integral se desvanece sobre la superficie en el infinito. En la deducción de la ecuación 33 el operador $\tilde{H}A$, como es bien conocido sale de la siguiente ecuación asumiendo el caracter hermitiano de H :

$$34. \int (H\psi)^* A \psi d\tau = \int \psi^* H A \psi d\tau$$

En la prueba de la ecuación 34 no hay dificultad con respecto al cambio de la función potencial ϕ en la manera mostrada para H , dado que el cambio del operador T requiere el uso del teorema de Green con el resultado de que la ecuación 34 debería ser escrita como:

$$35. \int_V H\psi^* A \psi d\tau = \int_V \psi^* H A \psi d\tau - \frac{\hbar^2}{2m\mu} \int_{\mathcal{S}} \tilde{n}_\alpha \left[\frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} (A\psi) - \left(\frac{\partial A\psi}{\partial x_\alpha} \right) \psi^* \right] d\sigma$$

Donde \tilde{n} es un vector normal a la superficie la cual limita la región V .

La ecuación 33 debería ser escrita como

$$36. \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int_V \psi^* (AH - HA) \psi d\tau - \left(\frac{i\hbar}{2m\mu} \right) \int_{\sigma} n_{\alpha} \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial x_{\alpha}^{(\mu)}} A \psi - \frac{\partial A \psi}{\partial x_{\alpha}^{(\mu)}} \psi^* \right] d\sigma$$

Por ejemplo, si tomamos el operador \bar{A} como una constante unitaria, la ecuación 34 para una partícula se reduce a

$$37. d\langle I \rangle / dt = - \int_{\sigma} (n \cdot \bar{J}) d\sigma = (d/dt) \int_V \psi^* \psi d\tau$$

Donde $\bar{J} = -(i\hbar/2m) (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$ es la densidad de corriente en forma probabilística.

De la ecuación 36 vemos que cuando la superficie tiende al infinito, el integrando puede desvanecerse y este requerimiento en general dependerá de A, ψ , y $\partial \psi / \partial x_{\alpha}$. Para una región finita debemos considerar la integral de superficie; podríamos notar que no necesariamente se desvanece cuando lo hace ψ , pero por ejemplo lo hará cuando lo hagan ψ y $\nabla \psi$ (ψ y $A\psi$).

Podemos mostrar que:

$$2\langle T \rangle - \langle C \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{2m\mu} \right) \int_{\sigma} n_{\alpha} \frac{\partial \psi}{\partial x_{\alpha}^{(\mu)}} x_{\alpha}^{(\nu)} \frac{\partial \psi}{\partial x_{\beta}^{(\nu)}} d\sigma = 3V (\partial E / \partial V)$$

Donde la última igualdad se obtiene por comparación con la ecuación 1 donde tomamos los promedios sobre el volumen V , y hemos tomado en cuenta el hecho de que en la superficie integral ψ es cero so

bre ∇ para el caso en que la superficie este encerrada en paredes rígidas. Así, si queremos remover la superficie integral debemos integrar afuera de la superficie del recipiente cuando no solamente ψ sino que $\partial\psi/\partial x_2$ sea cero, pero por este medio debemos incluir en el virtual el potencial debido a las paredes.

Así, al comparar con la ecuación 1 hemos probado que la superficie integral es igual a $-3V(\partial E/\partial V)$ para este caso.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Virial Theorem Generalized
A.G. McLELLAN Amr. J. Phy 42, 239
- 2.- Four-Parameter Extension of Corresponding States
HARLACHER, EUGENE A.; BRAUM . Ind. Eng Chem., Process Des. Develop
1970, 9(3) 479-83 (Eng)
- 3.- Reduced High Density gas isotherm
BABB, STANDEY., Jr ; J. Chem. Phy. 1970, 52(11), 5963-4 (Eng)
- 4.- JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS
"for his work on the equation of state for gases and liquids"
- 5.- Thermodynamics Properties of liquids
NOVAK, JOSEF and MATOUS JAROSLAV
- 6.- Virial Expansion for Hard Nonspherical Molecules
Rigby, M ; J.Chem. Phy 1970, 53(3), 1021-3 (Eng)
- 7.- Consistency Conditions in The Extended Principles of Corresponding States
CANFIELD, FRANK. B; GUNNING, ANGELA ; Chem.Eng Sci 1971 26(7), 1136
- 8.- Internal Energy and Mechanical Properties of Normal Liquids
JAMES A. ELLIS. HO-MU LIN and KWANG-CHU CHAO Chem. Eng, Sci 1972,
27,1395-1400
- 9.- Generalized f/P (Fugacity Coefficient), z_t , y , z_p (Compressibility factors) values for Liquids at Low reduced Temperatures
HSI, CHU, LU; AIChE J. 1974 26(1) 109-118 (Eng)
- 10.- Liquid State
SCOTT, ROBERT L. Phys. Chem. 1971 8A 1-83 (Eng)
- 11.- Molecular Parameters and Combining Rules
GOTH, SUKEIRO; MORTON; J.Chem Eng Data 1974, 19(2)
- 12.- A Generalized Theorem of Corresponding States for the Thermodynamics Properties of nonpolar and Polar Fluids
LEONARD I. STIEL; Chem. Eng Sci. 1972, 27, 2109-2116
- 13.- Generalized Thermodynamic Excess Functions for Gases and Liquids
J.O. HIRSCHFELDER, R.J. BUEHLER, H.A. McGEE, Jr, and J.R. SUTTON
Ind. Eng. Chem. 50, 3, 1958

- 14.- The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids 1.- Theoretical Basis and Virial Coefficients
KENNETH S. PITZER; J. Amr Chem Sci 77, 3427 1955
- 15.- "On the continuity of the gas-liquid states"
VAN DER WAALS
- 16.- " On Additivity Rules in Molecular Thermodynamics"
S. M. BLINDER; J. Amr Chem Sci 97, 5 1975
- 17.- Generalized Equation of State for Gases and Liquids
J. O. HIRSCHFELDER, R. J. BUEHLER, H. A. MCGEE, JR., and J. R. SUTTON
Ind. Eng. Chem. 50,3, 1958.
- 18.- The Law of Corresponding States in Its Most General Form
REINO W. HAKALA; J. Phy. Chem. 71, 6, 1967.
- 19.- Repulsive Forces in Relation to Bond Energies, Distances and Other ——— Properties.
KENNETH S. PITZER; A. J.
- 20.- Density of Hydrocarbon
W. B. KAY; Amr. Chem. Sci. 17, 1936.