


# ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS BIDIMENSIONAL Y TRIDIMENSIONAL DE ESFERAS RÍGIDAS

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.361112504043>

*Data de aceite: 13/05/2025*

**Ramon González**

Institut Pere Calders, campus  
Universitat Autònoma de Barcelona,  
08193 Cerdanyola del Vallès, España

## INTRODUCCIÓN

En [1] dedujimos la isoterma de adsorción de esferas rígidas considerando que las partículas se comportan como bolas de billar. Esta isoterma se comparó con los datos experimentales de adsorción de cloruro y de yoduro. En el primer caso, el ajuste de los datos de adsorción mediante una isoterma iónica fue muy bueno, mientras que en el segundo caso se observó una importante diferencia que se atribuyó a la saturación dieléctrica de la interfase. También se generalizó la deducción a tres dimensiones con el fin de obtener una ecuación de estado de gases reales, lo que se trató solo someramente. Vamos, pues, a desarrollar aquí esta teoría con más detalle, pero antes hagamos un resumen de la isoterma de adsorción obtenida.

## ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL BILLAR (ESFERAS RÍGIDAS)

En el modelo del billar, se supone que las partículas son esferas rígidas que viajan libremente sobre la superficie donde se adsorben, igual que las bolas en una mesa de billar. Todos los puntos de la superficie pueden ser alcanzados por cualquier esfera excepto si otras esferas se lo impiden. Cuando hay partículas adsorbidas, no toda la superficie es accesible a una nueva partícula; sólo una fracción del área está disponible. Se define la función  $f(\theta)$  como la fracción de área disponible para el centro de una nueva partícula que vaya a adsorberse. Por otro lado, definimos el recubrimiento  $\theta = NA_{\text{celda}}/A$  donde  $A_{\text{celda}} = 2\sqrt{3}R^2$  es el área de la celda que ocupa una esfera rígida de radio  $R$  en un empaquetamiento hexagonal compacto. Esta área es algo mayor que  $\pi R^2$  debido a los intersticios entre las esferas. Según la isoterma de Langmuir, que supone adsorción localizada en sitios específicos de una superficie, la función de área libre es  $f(\theta) = 1 - \theta$ , pero el modelo del

billar, que considera adsorción deslocalizada, conduce a otra expresión. Veamos por qué. Supongamos que sobre la superficie solo hay una esfera adsorbida ¿Cuál es el área que es inaccesible al centro de una nueva esfera? Los centros de dos esferas rígidas no pueden acercarse a una distancia menor que  $2R$ . Por lo tanto, el área inaccesible es  $4\pi R^2$ , cuatro veces el área de la proyección de la esfera sobre la superficie. Así pues, en el límite de recubrimientos bajos, la función de área libre es

$$f(\theta) \cong 1 - \frac{4\pi R^2 N}{A} = 1 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \theta \quad \theta \ll 1 \quad (1)$$

Cuando el recubrimiento aumenta,  $f(\theta)$  toma valores mayores que los dados por esta aproximación lineal porque aparecen intersecciones entre los círculos de exclusión de radio  $2R$ . Para calcular la función de área libre, recurrimos a muchas simulaciones en que se pintaban círculos de exclusión colocados al azar sobre un cuadrado de lado unidad, con la salvedad de que sus centros no podían estar a una distancia menor que  $2R$ , y se obtenía la función de área libre como la fracción de píxeles no pintados<sup>1</sup>. Esta función variaba de una simulación a otra y se tomó el promedio de 100 simulaciones. La función de área libre promediada de esta manera resultó ser una función cuadrática, pero con parámetros que variaban con los promedios de diferentes simulaciones. Finalmente, con la condición de que la función cumpliera la relación lineal (1) y fuera tangente al eje de abscisas, obtuvimos la ecuación teórica

$$f(\theta) = \left(1 - \frac{\pi}{\sqrt{3}} \theta\right)^2 \quad (2)$$

que ajusta muy bien las simulaciones a recubrimientos bajos y medios, aunque no tanto a recubrimientos cercanos a la saturación. La Figura 1 muestra que esta función cuadrática sobreestima el área libre obtenida por simulación. De hecho, de una media de 100 simulaciones se obtuvo el siguiente ajuste

$$f(\theta) = 3,78231245\theta^2 - 3,88948422\theta + 1,00611385 \quad (3)$$

con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,999964$ . De la Ecuación (2), se deduce que el recubrimiento máximo teórico es

$$\theta_{\max} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} = 0,5513 \quad (4)$$

lo que se corresponde con lo observado en las simulaciones: el hecho de que el área libre se reduce a cero para recubrimientos alrededor de 0.57 (varía de una simulación a otra). En la Figura 2 se observa una captura de pantalla del programa después de haber realizado 100 simulaciones. La función de área libre frente al recubrimiento, así como el recubrimiento máximo medio se representan en las cajas inferiores. El recubrimiento máximo promedio obtenido es de 0,5754 aproximadamente.

1. Se tomaron condiciones de contorno aleatorias: Aunque los centros de los círculos se distribuyen según una distribución uniforme bidimensional en el cuadrado  $[0, 1] \times [0, 1]$ , sólo se barren los píxeles dentro del cuadrado  $[2R, 1-2R] \times [2R, 1-2R]$  para obtener la función de área libre. En [1] se barrió erróneamente el cuadrado  $[R, 1-R] \times [R, 1-R]$ , pero esto ya ha sido corregido aquí.

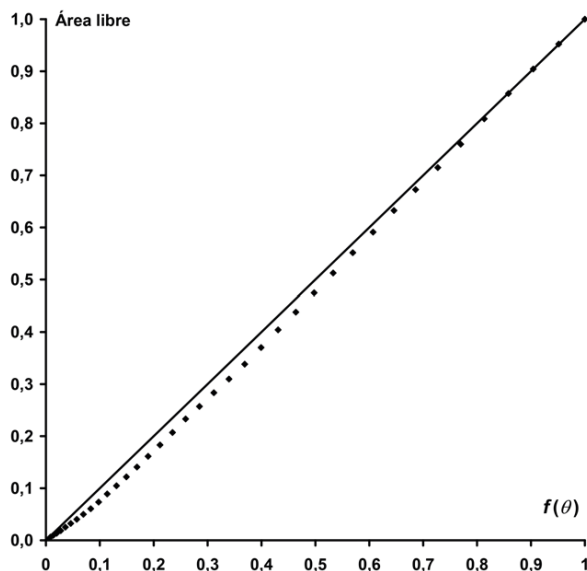


Figura 1. Àrea lliure obtenida promediando 100 simulacions (rombos) frente a la función cuadrática (línea recta) para el mismo recubrimiento.

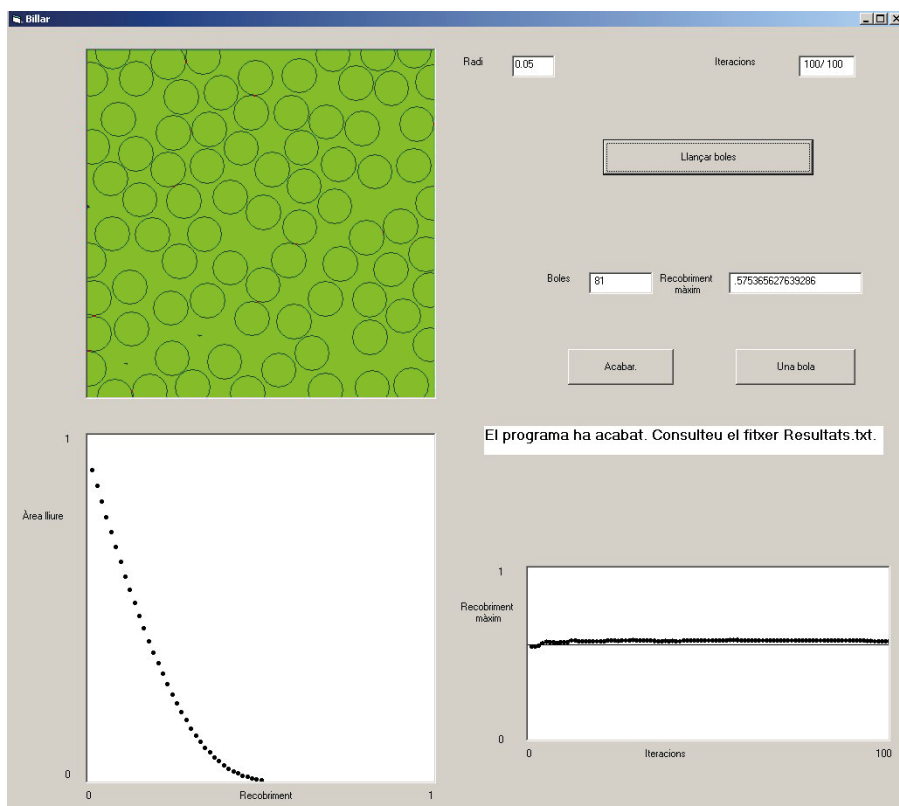


Figura 2. Captura de pantalla del programa que simula la colocación aleatoria de círculos en una superficie. La imagen muestra el resultado final después de 100 iteraciones.

A partir de termodinámica estadística dedujimos que la correspondiente isoterma de adsorción es

$$\frac{\theta}{\left(1 - \frac{\pi}{\sqrt{3}}\theta\right)^2} = \beta a \quad (5)$$

donde  $a$  es la actividad en disolución del compuesto adsorbido y  $\beta$  es el coeficiente de adsorción. No nos extenderemos más en ello, pues todos los detalles pueden encontrarse en la referencia [1]. Pasemos pues a la generalización de este modelo a tres dimensiones.

## LA FUNCIÓN DE VOLUMEN LIBRE DE UN GAS DE ESFERAS RÍGIDAS

Es sobradamente conocido de cristalografía que, en un sólido, las esferas rígidas pueden adoptar solo dos empaquetamientos compactos diferentes dando lugar a las redes cristalinas hexagonal y cúbica centrada en las caras. En la mayoría de metales, los iones metálicos se empaquetan de este modo. La densidad de las dos redes es la misma. El volumen de la celda romboédrica de estos empaquetamientos compactos que contiene una esfera de radio  $R$  es

$$V_{\text{celda}} = 4\sqrt{2}R^3 \cong 5,6568R^3 \quad (6)$$

Este volumen es mayor que el volumen de la esfera  $4\pi R^3/3 \cong 4,1888 R^3$  debido a los agujeros intersticiales. Ahora, definimos el *relleno* como

$$\psi = \frac{NV_{\text{celda}}}{V} = \frac{4\sqrt{2}R^3N}{V} \quad (7)$$

El relleno es una fracción molar ( $0 \leq \psi \leq 1$ ) definida como el cociente del número de esferas que hay en un cierto volumen dividido entre el número máximo de esferas de un empaquetamiento compacto. Veamos ahora, cuál es el volumen libre. Cuando hay una esfera en el espacio, el centro de otra esfera no puede acercarse a una distancia menor que  $2R$ . Es decir, la esfera de exclusión ocupa un volumen 8 veces superior que el volumen físico de la esfera. Por lo tanto, a rellenos bajos, el volumen libre para  $N$  bolas viene dado por

$$V_{\text{libre}} \cong V - \frac{32\pi R^3N}{3} \quad \psi \ll 1 \quad (8)$$

Definimos la función de volumen libre como el cociente del volumen libre accesible al centro de una nueva esfera dividido entre el volumen total. A rellenos bajos, la función de volumen libre es una función lineal del relleno

$$f(\psi) = \frac{V_{\text{libre}}}{V} \cong 1 - \frac{32\pi R^3N}{3V} = 1 - \frac{4\sqrt{2}\pi}{3}\psi \cong 1 - 5,9238\psi \quad \psi \ll 1 \quad (9)$$

A rellenos medios y altos la función de volumen libre ya no sigue esta aproximación lineal. Para determinar esta función, se ha realizado una simulación consistente en colocar esferas al azar en un determinado volumen y calcular después el espacio libre que ellas dejan. Hemos trabajado con la hipótesis de que una función de la forma

$$f(\psi) = (1 - s\psi)^t \quad s, t \in \mathbb{R} \quad s, t > 1 \quad (10)$$

describe correctamente el volumen libre. Esta función cumple el requisito de que su gráfica sea tangente al eje de abscisas. Para que también cumpla la aproximación lineal anterior hace falta que  $s = 4\sqrt{2}\pi/(3t)$ . Hemos determinado que el exponente que ajusta mejor las simulaciones es  $t = 3,2$ , contrariamente a la hipótesis  $t = 2$  que supusimos en [1], con lo cual obtenemos

$$f(\psi) = \left(1 - \frac{5\sqrt{2}\pi}{12}\psi\right)^{3,2} \quad (11)$$

Más adelante será útil escribir el volumen libre como función de  $\eta = 4\pi R^3 N/(3V) = \pi\psi/(3\sqrt{2})$

$$f(\eta) = \left(1 - \frac{8\eta}{t}\right)^t \quad (12)$$

Para un exponente  $t=3,2$  tenemos

$$f(\eta) = \left(1 - \frac{5\eta}{2}\right)^{3,2} \quad (13)$$

De acuerdo con esta función, el relleno máximo viene dado por

$$\psi_{\max} = \frac{21}{8\sqrt{2}\pi} \cong 0,5908, \quad \eta_{\max} = \frac{2}{5} = 0,4 \quad (14)$$

Es decir, solo pueden obtenerse rellenos mayores mediante una transición a una fase condensada, pues la fase gaseosa no los admite.

## SIMULACIÓN DE UN GAS DE ESFERAS RÍGIDAS

En esta sección describimos las simulaciones realizadas para determinar el exponente de la ley potencial (10) que describe la función de volumen libre. Se han realizado tres simulaciones distintas: tridimensional, bidimensional y unidimensional. El exponente de la ley potencial que ajusta mejor la función de volumen libre obtenida de las tres simulaciones es  $t = 3,2$ . A continuación, describimos cómo se realizaron estas simulaciones.

En primer lugar se realizó una simulación colocando esferas de radio  $R = 0,05$  al azar (distribución uniforme tridimensional) en un cubo de lado unidad. Como siempre, los centros de las esferas deben estar a una distancia superior a  $2R = \sigma$  entre sí. Si unas coordenadas  $(x, y, z)$  escogidas al azar no cumplen esta condición, son descartadas y se generan unas nuevas coordenadas al azar. Este proceso se repite hasta que cumplan la condición anterior. Así, se van añadiendo progresivamente esferas al cubo y las coordenadas de sus centros se van guardando en una matriz. Este proceso no se puede representar en tres dimensiones, aunque se han utilizado las proyecciones laterales para un control visual del proceso. Después de haber añadido cada esfera, se barre toda la red tridimensional de puntos del cubo central  $[2R, 1-2R] \times [2R, 1-2R] \times [2R, 1-2R]$  con el fin de

determinar el volumen libre. Al tomar un cubo con estas dimensiones en lugar del de lado unidad para el recuento, se garantizan condiciones de contorno aleatorias que incluyen esferas cuyos centros caen fuera de este cubo. Un punto está libre si todas las distancias a los centros de las otras esferas son mayores que  $2R = \sigma$ . El recuento de puntos libres con respecto del total genera la función de volumen libre. La Figura 3 es una captura de pantalla del programa después de haber colocado al azar 50 esferas de radio  $R=0,05$ . Los círculos verdes aquí simplemente son las proyecciones de las esferas de radio  $R$  en los planos coordenados para control visual del proceso. En la caja con fondo blanco se representa gráficamente la función de volumen libre así obtenida. Este programa es bastante lento porque cada vez que se coloca una esfera, hay que barrer 64000 puntos. El paso escogido ha sido 0,02, pues un paso más pequeño hace el proceso mucho más lento (el tiempo aumenta con la potencia cúbica del inverso del paso). Este paso es bastante grande en comparación al radio  $R = 0,05$  de las esferas y, el cálculo del volumen libre tiene en principio poca precisión.

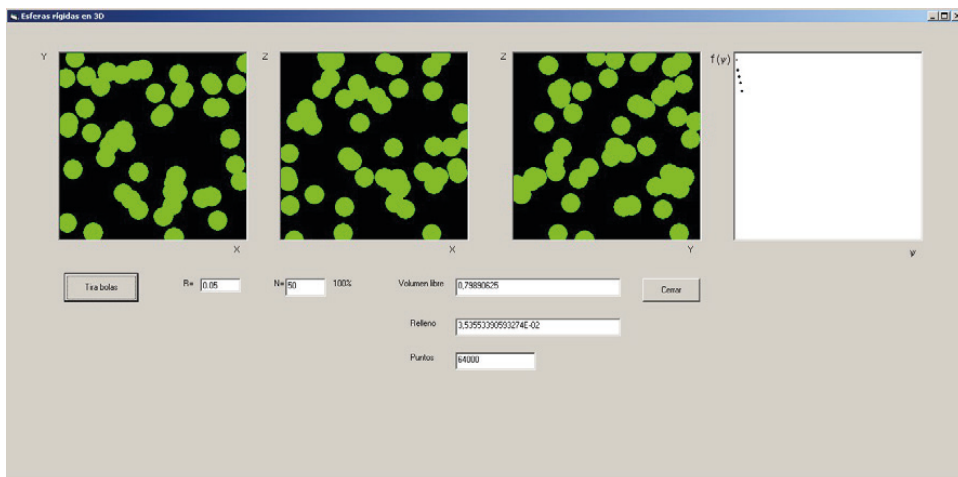


Figura 3. Captura de pantalla del programa que distribuye esferas al azar en un cubo de lado unidad. Los cuadrados solo son las proyecciones laterales de las esferas de radio  $R$  para control visual del proceso.

Hay que darse cuenta de que la función de volumen libre es la probabilidad de que un punto cualquiera del espacio sea accesible al centro de una nueva esfera, de manera que puede obtenerse una aproximación a esta función midiendo la frecuencia relativa de puntos libres en cualquier subconjunto de puntos del espacio, como puede ser una recta o un plano. Ello permite diseñar programas más rápidos. Por ejemplo, el segundo programa calcula la función de volumen libre en el plano  $XY$  del espacio. A tal fin, se colocan centros de esferas al azar en la caja  $[0, 1] \times [0, 1] \times [-2R, 2R]$  mediante una distribución uniforme tridimensional, y se pintan los círculos de exclusión en el plano central  $z = 0$  de esta caja, que tienen radio variable. Si  $(x, y, z)$  son las coordenadas aleatorias del centro de una

esfera, entonces se pinta el círculo de exclusión con centro  $(x, y)$  y radio  $\sqrt{4R^2 - z^2}$  en el plano  $z = 0$  que es el que muestra el programa. Después se barren los píxeles de este plano para obtener la función de volumen libre, pero solamente el cuadrado  $[2R, 1-2R] \times [2R, 1-2R]$  para tener las condiciones de contorno aleatorias correctas. La ventaja de este programa es que al ser un barrido bidimensional, se pueden contar directamente los píxeles de la pantalla, lo que siempre es más rápido que calcular las distancias entre centros de las esferas. La Figura 4 muestra una captura de pantalla de este programa.

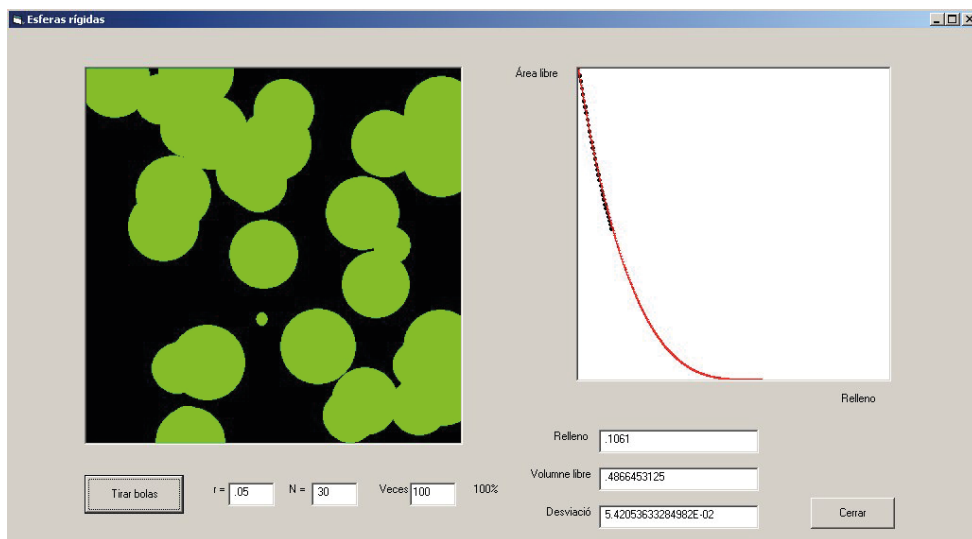


Figura 4. Captura de pantalla del programa que barre el plano central de una caja donde se distribuyen esferas al azar. Los círculos verdes son las intersecciones de las esferas de exclusión de radio  $2R$  con el plano central, que son inaccesibles al centro de una nueva esfera. En la caja de la derecha se representa el volumen libre en color negro, y la ley potencial (11) que la aproxima en color rojo.

Finalmente, hemos realizado un tercer programa en que el recuento de píxeles se realiza en una recta. Colocamos esferas al azar mediante una distribución uniforme en la caja  $[0, 1] \times [-2R, 2R] \times [-2R, 2R]$  y pintamos sus círculos de exclusión en el plano  $z = 0$ . El recuento de píxeles en la recta  $y=0, z=0$  (eje  $X$ ) proporciona la función de volumen libre. Las condiciones de contorno aleatorias se obtienen barriendo solamente el intervalo  $[2R, 1-2R]$  en lugar del intervalo  $[0, 1]$ . El recuento de píxeles es muy rápido, pero la función de volumen libre es muy variable, por lo que es necesario repetir muchas veces la simulación. En la Figura 5 se muestra una captura de pantalla de este programa. En la caja de la derecha se representa la función de volumen libre (en negro) obtenida promediando 500 iteraciones junto con la ley potencial (en rojo) para exponente  $t=3,2$ .

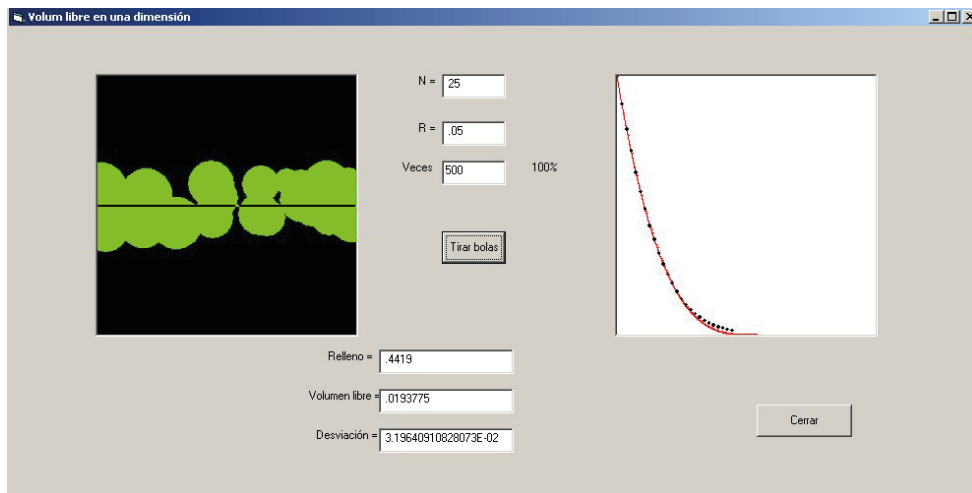


Figura 5. Captura de pantalla del programa que barre la línea central (indicada en color inverso). Los círculos verdes son círculos de exclusión inaccesibles al centro de una nueva esfera. En la caja de la derecha se representa el volumen libre en color negro, y la ley potencial (11) que la aproxima en color rojo.

Aunque el recuento unidimensional es muy rápido, su variabilidad no lo hace óptimo, y pensamos que el recuento bidimensional es mejor. Aunque no es tan rápido, su recuento es mucho más estable y permite obtener mejores medias más rápidamente. El resultado de 100 iteraciones se muestra en la Figura 6. Se aprecia que la ley potencial subestima el volumen libre a rellenos cercanos a la saturación. Esto también se aprecia en el recuento unidimensional tal como muestra la caja de la derecha en la Figura 5. En ambas figuras se observa que la ley potencial ajusta bien los puntos en un amplio intervalo de rellenos. En la Tabla 1 se lista la muestra de valores (uno de cada diez) de volumen libre utilizados para representar la Figura 6. Se han realizado 100 simulaciones y se ha medido la media  $\bar{X}$  y la desviación típica  $\sigma_N$ . De acuerdo con la distribución normal, el error en el volumen libre se calcula como  $2,576\sigma_N/\sqrt{N}$  para un intervalo de confianza del 99%. Por ejemplo, el volumen libre para el relleno  $\psi = 0,24748737$  es  $0,14849375 \pm 0,00900954$  con una confianza del 99%. La ley potencial (11) predice  $f(0,24748737) = 0,14073943$  que cae fuera del intervalo  $[0,1476, 0,1494]$ . Esta desviación también se aprecia en la Figura 6.



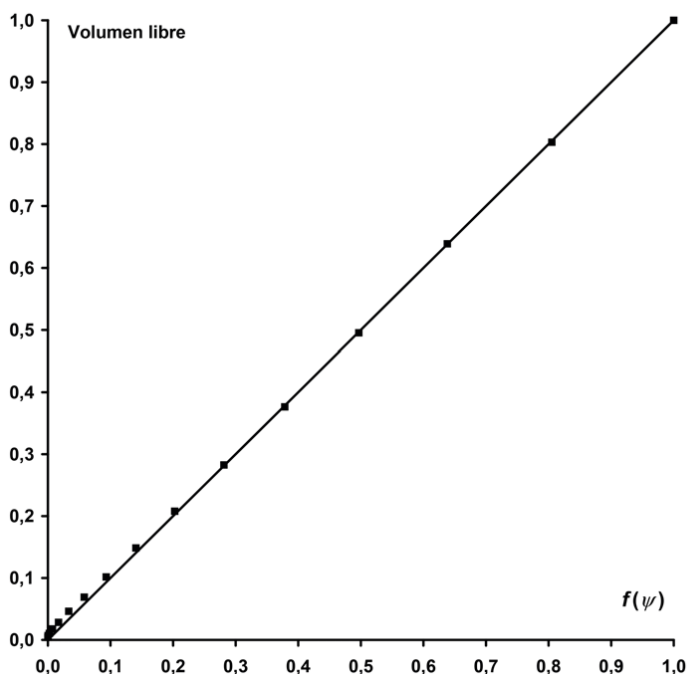


Figura 6. Volumen libre (cuadrados) obtenido promediando 100 simulaciones frente a la ley potencial (11) (línea recta) para el mismo relleno. Por claridad, solo se muestra un subconjunto de los puntos obtenidos del recuento bidimensional.

	Volumen libre		$N = 100$	
$\psi$	$\bar{X}$	$\sigma_N$	Error (99%)	$f(\psi)$
0,00000000	1,00000000	0,00000000	0,00000000	1,00000000
0,03535534	0,80299063	0,04350131	$\pm 0,01120594$	0,80524560
0,07071068	0,63898750	0,05846852	$\pm 0,01506149$	0,63829830
0,10606602	0,49522031	0,05801994	$\pm 0,01494594$	0,49683826
0,14142136	0,37638750	0,05604649	$\pm 0,01443758$	0,37858036
0,17677670	0,28252344	0,05318698	$\pm 0,01370097$	0,28127649
0,21213203	0,20781250	0,04264452	$\pm 0,01098523$	0,20271813
0,24748737	0,14849375	0,03497490	$\pm 0,00900954$	0,14073943
0,28284271	0,10163438	0,02708508	$\pm 0,00697712$	0,09322088
0,31819805	0,06908906	0,02039966	$\pm 0,00525495$	0,05809375
0,35355339	0,04615156	0,01563519	$\pm 0,00402763$	0,03334571
0,38890873	0,02826875	0,01057478	$\pm 0,00272406$	0,01702794
0,42426407	0,01767969	0,00729948	$\pm 0,00188035$	0,00726486
0,45961941	0,01041719	0,00589545	$\pm 0,00151867$	0,00226784
0,49497475	0,00689375	0,00411803	$\pm 0,00106080$	0,00035707
0,53033009	0,00406563	0,00262360	$\pm 0,00067584$	0,00000273

Tabla 1. Muestra de valores de volumen libre obtenidos por recuento bidimensional y promediados para 100 simulaciones.

## ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS DE ESFERAS RÍGIDAS

Vamos ahora a deducir la ecuación de estado de un gas de esferas rígidas mediante la distribución de Maxwell-Boltzmann. Una pincelada se dio en la referencia [1] pero vamos a desarrollar aquí toda la deducción. Los niveles cuánticos de energía de una partícula en una caja tridimensional de lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  son

$$E = \frac{h^2}{8mA} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (15)$$

La función de partición traslacional para una partícula en esta caja tridimensional es

$$z_i = \sum_{n_x} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}\right) \sum_{n_y} \exp\left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2 kT}\right) \sum_{n_z} \exp\left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mc^2 kT}\right) \quad (16)$$

A temperatura ambiente estas sumas pueden aproximarse por integrales

$$\begin{aligned} z_i &= \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT}\right) dn_x \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2 kT}\right) dn_y \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mc^2 kT}\right) dn_z \\ &= \left(\frac{8mkT}{h^2}\right)^{3/2} abc \left[ \int_0^\infty \exp(-x^2) dx \right]^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V_i \end{aligned} \quad (17)$$

donde  $V_i = a \cdot b \cdot c$  es el volumen de la caja de la partícula  $i$ . Este volumen es el volumen libre al que tiene acceso la partícula  $i$ , y que depende del relleno. Conforme se van añadiendo esferas al sistema, el volumen libre se va reduciendo

$$V_i = V f(\psi_i) \quad \text{donde } \psi_i = \frac{i V_{\text{celda}}}{V} \quad (18)$$

La función de partición traslacional del gas es el producto de las funciones de partición de cada partícula consideradas libres con la corrección de Gibbs de partículas indistinguibles.

$$Z_t = \frac{\prod_{i=1}^N z_i}{N!} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} V^N \frac{\prod_{i=1}^N f(\psi_i)}{N!} \quad (19)$$

Tomando logaritmos y aplicando la aproximación de Stirling

$$\ln Z_t = N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} + N \ln V + \sum_{i=1}^N \ln f(\psi_i) - N \ln N + N \quad (20)$$

La suma puede aproximarse por una integral

$$\begin{aligned} \ln Z_t &= \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + N \ln V + \int_0^N \ln f(\psi_i) d\psi_i - N \ln N + N \\ &= \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + N \ln V + \frac{V}{V_{\text{celda}}} \int_0^\psi \ln f(\psi_i) d\psi_i - N \ln N + N \end{aligned} \quad (21)$$

donde  $\psi = NV_{\text{celda}}/V$  es el relleno. Entonces  $\ln Z_t$  es proporcional a  $N$

$$\ln Z_t = N \left( \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V_{\text{celda}} + \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \ln f(\psi_i) d\psi_i - \ln \psi + 1 \right) \quad (22)$$

y de aquí se obtiene la energía libre de Helmholtz traslacional

$$F = -kT \ln Z_t = -NkT \left( \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V_{\text{celda}} + \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \ln f(\psi_i) d\psi_i - \ln \psi + 1 \right) \quad (23)$$

La presión viene dada por

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{NkT}{V} \left( - \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \ln f(\psi_i) d\psi_i + \ln f(\psi) - 1 \right) \quad (24)$$

Por lo tanto, el factor de compresibilidad es

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \ln f(\psi_i) d\psi_i - \ln f(\psi) + 1 \quad (25)$$

Integrando por partes

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \psi_i f'(\psi_i) d\psi_i = 1 - \frac{1}{\eta} \int_0^\eta \eta_i f'(\eta_i) d\eta_i \quad (26)$$

donde hemos escrito el resultado también en función de  $\eta = \pi\psi/(3\sqrt{2})$ . Si sustituimos la función de volumen libre para las esferas rígidas e integramos, obtenemos

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - t - \frac{t \ln(1 - s\psi)}{s\psi} = 1 - t - \frac{t^2 \ln\left(1 - \frac{8\eta}{t}\right)}{8\eta} \quad (27)$$

El desarrollo en serie de potencias de  $\psi$  da como resultado

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + t \sum_{n=2}^{\infty} \frac{s^{n-1} \psi^{n-1}}{n} = 1 + t \sum_{n=2}^{\infty} \left( \frac{4\sqrt{2}\pi}{3t} \right)^{n-1} \frac{\psi^{n-1}}{n} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} A_n \psi^{n-1} \quad (28)$$

Es decir, los coeficientes del virial para este desarrollo son

$$A_n = \left( \frac{4\sqrt{2}\pi}{3t} \right)^{n-1} \frac{t}{n} \quad (29)$$

Si utilizamos  $\eta$ , entonces el desarrollo del virial es

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + t \sum_{n=2}^{\infty} \left( \frac{8}{t} \right)^{n-1} \frac{\eta^{n-1}}{n} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \eta^{n-1} \quad (30)$$

Es decir los coeficientes del virial son

$$B_n = \left( \frac{8}{t} \right)^{n-1} \frac{t}{n} \quad (31)$$

Para el exponente  $t = 3,2$  determinado por simulación, los coeficientes del virial en el desarrollo en serie de potencias de  $\eta$  son

$$B_n = \frac{8}{n} \left( \frac{5}{2} \right)^{n-2} \quad (32)$$

que produce los valores

$$B_2 = 4, \quad B_3 = \frac{20}{3} \cong 6,6667, \quad B_4 = \frac{25}{2} = 12,5, \quad B_5 = 25, \\ B_6 = \frac{625}{12} \cong 52,08, \quad B_7 = \frac{3125}{28} \cong 111,61 \quad (33)$$

Según la bibliografía [2], en el desarrollo en serie de potencias de  $\eta$ , los coeficientes del virial determinados para un fluido de esferas rígidas son

$$B_2 = 4, \quad B_3 = 10, \quad B_4 = 18.3648, \quad B_5 = 28.2245, \\ B_6 = 39.8152, \quad B_7 = 53.3444 \quad (34)$$

$B_2$ ,  $B_3$  y  $B_4$  los determinaron Boltzmann y van Laar, y los siguientes coeficientes se han obtenido más recientemente. ¿Por qué no coinciden nuestros coeficientes del virial con los encontrados por otros autores? En primer lugar, Boltzmann determinó erróneamente el volumen libre. Para verlo, calculemos la función de volumen libre que se corresponde a un determinado desarrollo del virial

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{1}{\eta} \int_0^\eta \frac{\eta_i f'(\eta_i)}{f(\eta_i)} d\eta_i = 1 + B_2\eta + B_3\eta^2 + B_4\eta^3 + \dots \quad (35)$$

de donde

$$\int_0^\eta \frac{\eta_i f'(\eta_i)}{f(\eta_i)} d\eta_i = -B_2\eta^2 - B_3\eta^3 - B_4\eta^4 - \dots \quad (36)$$

Derivando se obtiene

$$\frac{f'(\eta)}{f(\eta)} = -2B_2 - 3B_3\eta - 4B_4\eta^2 - \dots \quad (37)$$

Integrando con la condición  $f(0) = 1$ , se llega a

$$f(\eta) = \exp\left(-2B_2\eta - \frac{3}{2}B_3\eta^2 - \frac{4}{3}B_4\eta^3 - \dots\right) \quad (38)$$

cuya aproximación de segundo orden es

$$f(\eta) \cong 1 - 2B_2\eta + \left(2B_2^2 - \frac{3}{2}B_3\right)\eta^2 + \dots \quad (39)$$

Boltzmann calculó que la función de volumen libre [3, Ecuación 11] era

$$f(\eta) \cong 1 - 8\eta + 17\eta^2 - \dots \quad (40)$$

y el tercer coeficiente del virial  $B_3 = 10$  [4, p. 352]. La bibliografía posterior lo ha corroborado [5,6]. Sin embargo, nosotros hemos determinado por simulación que la función de volumen libre realmente es

$$f(\eta) = \left(1 - \frac{5\eta}{2}\right)^{3.2} \cong 1 - 8\eta + 22\eta^2 - \dots \quad (41)$$

Es decir, Boltzmann predijo un volumen libre más bajo que el que se obtiene de las simulaciones tal como se aprecia en la Figura 7, donde hemos comparado la función de volumen libre calculada a partir de los coeficientes del virial hasta  $B_{12}$  dados por la bibliografía [2] con el resultado de nuestras simulaciones. Como el término cuadrático es el que tiene más peso a rellenos bajos e intermedios, esta diferencia sustancial se ha heredado en trabajos posteriores.

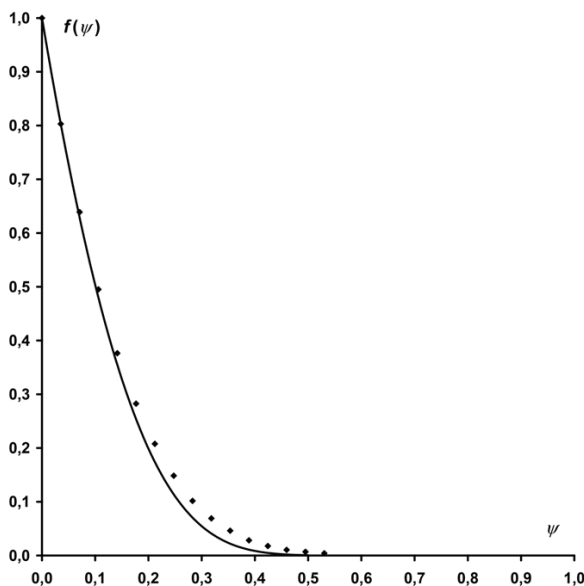


Figura 7. Volumen libre en función del relleno: promedio de 100 simulaciones dado en Tabla 1 (rombos), y obtenido de los coeficientes del virial dados en la bibliografía [2] (curva).

## SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

En la aproximación clásica, el segundo coeficiente del virial del desarrollo

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_{2,\rho}(T)\rho^2 + B_{3,\rho}(T)\rho^3 + \dots \quad (42)$$

donde  $\rho = N/V$  es la densidad molecular, se calcula [7, p. 267] como

$$B_{2,\rho}(T) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) 4\pi r^2 dr \quad (43)$$

que para un potencial de esferas rígidas que no pueden aproximarse a una distancia menor que  $\sigma = 2R$

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (44)$$

da como resultado

$$B_{2,\rho}(T) = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \quad (45)$$

es decir que, en el desarrollo del factor de compresibilidad  $pV/(NkT)$  en serie de potencias de  $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ , el coeficiente del virial es  $B_2 = 4$ . Si uno desea evaluar esta integral con el potencial de Lennard-Jones

$$u(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (46)$$

entonces la integral se divide en dos tramos

$$B_{2,\rho}(T) = \frac{1}{2} \int_0^\sigma \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \int_\sigma^{+\infty} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) 4\pi r^2 dr \quad (47)$$

La segunda integral puede calcularse mediante la serie de potencias de la exponencial, puesto que  $-4\varepsilon/(kT) \leq u(r)/(kT) \leq 0$  para el intervalo  $r \in [\sigma, +\infty]$  y normalmente  $\varepsilon/(kT) \leq 1$  para la fase gaseosa

$$\int_{\sigma}^{+\infty} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) r^2 dr = \int_{\sigma}^{+\infty} \left( \frac{u(r)}{kT} - \frac{1}{2} \left( \frac{u(r)}{kT} \right)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{u(r)}{kT} \right)^3 \dots \right) r^2 dr \quad (48)$$

Utilizando el cambio de variable  $x = \sigma/r$ , el resultado de la primera integral es

$$\int_{\sigma}^{+\infty} \frac{u(r)}{kT} r^2 dr = \frac{4\varepsilon}{kT} \int_{\sigma}^{+\infty} \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) r^2 dr = \frac{4\varepsilon\sigma^3}{kT} \int_0^1 (x^8 - x^2) dx = -\frac{8\varepsilon\sigma^3}{9kT} \quad (49)$$

El resultado de la segunda integral es

$$\begin{aligned} \int_{\sigma}^{+\infty} \left( \frac{u(r)}{kT} \right)^2 r^2 dr &= \frac{16\varepsilon^2}{k^2 T^2} \int_{\sigma}^{+\infty} \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)^2 r^2 dr = \frac{16\varepsilon^2\sigma^3}{k^2 T^2} \int_0^1 (x^{20} - 2x^{14} + x^8) dx \\ &= \frac{128\varepsilon^2\sigma^3}{315k^2 T^2} \end{aligned} \quad (50)$$

El resultado de la tercera integral es

$$\int_{\sigma}^{+\infty} \left( \frac{u(r)}{kT} \right)^3 r^2 dr = \frac{64\varepsilon^3\sigma^3}{k^3 T^3} \int_0^1 (x^{32} - 3x^{26} + 3x^{20} - x^{14}) dx = -\frac{1024\varepsilon^3\sigma^3}{3465k^3 T^3} \quad (51)$$

Por lo que el segundo coeficiente del virial se aproxima por

$$B_{2,\rho}(T) \cong \frac{1}{2} \int_0^{\sigma} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) 4\pi r^2 dr - \frac{16\varepsilon\pi\sigma^3}{9kT} - \frac{128\varepsilon^2\pi\sigma^3}{315k^2 T^2} - \frac{1024\varepsilon^3\pi\sigma^3}{10395k^3 T^3} \quad (52)$$

La primera integral tiene que ver con la esfera de exclusión. De hecho, para esferas rígidas  $u(r) = +\infty$  en el intervalo  $r \in [0, \sigma]$  y entonces tenemos

$$\frac{1}{2} \int_0^{\sigma} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \quad (53)$$

con lo que el coeficiente del virial sería aproximadamente

$$B_{2,\rho}(T) \cong \frac{2\pi\sigma^3}{3} - \frac{16\varepsilon\pi\sigma^3}{9kT} - \frac{128\varepsilon^2\pi\sigma^3}{315k^2 T^2} - \frac{1024\varepsilon^3\pi\sigma^3}{10395k^3 T^3} \quad (54)$$

que añade al resultado dado en [8] los términos cuadrático y cúbico en  $\varepsilon/(kT)$ . El primer término corresponde a esferas rígidas. En el desarrollo del factor de compresibilidad en serie de potencias de  $\eta = \pi\sigma^3 \rho/6$ , el segundo coeficiente del virial es pues aproximadamente

$$B_2(T) \cong 4 - \frac{32\varepsilon}{3kT} - \frac{256\varepsilon^2}{105k^2 T^2} - \frac{2048\varepsilon^3}{3465k^3 T^3} \quad (55)$$

Vamos ahora a ver cómo  $\sigma$  depende de la temperatura y cómo repercute en la variación de  $B_2$ .

## VARIACIÓN DE LA ESFERA DE EXCLUSIÓN CON LA TEMPERATURA

El potencial de Lennard-Jones describe la interacción entre moléculas esféricas. Supongamos que una molécula puede aproximarse a una distancia inferior a  $\sigma$  hasta igualar su energía cinética  $E$  con el potencial  $V(r)$ . Esto significa que los centros de las moléculas pueden acercarse a menor distancia que  $\sigma$ , que es el diámetro molecular a bajas temperaturas. En este caso tenemos la ecuación

$$V(r) = E \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \frac{E}{4\varepsilon} = 0 \quad (56)$$

cuya solución es

$$r = \frac{\sigma}{\sqrt[6]{1 + \sqrt{1 + E/\varepsilon}}} \quad (57)$$

Es decir, el radio  $r$  de la esfera de exclusión disminuye al aumentar la energía cinética  $E$ . Cuando la energía es pequeña tenemos la aproximación

$$r^3 \cong \sigma^3 \left(1 - \frac{E}{8\varepsilon}\right) \quad \text{si} \quad E \ll \varepsilon \quad (58)$$

Quando la energía cinética es muy grande tenemos la aproximación

$$r^3 \cong \sqrt[4]{\frac{4\varepsilon}{E}} \sigma^3 \quad \text{si} \quad E \gg \varepsilon \quad (59)$$

La energía cinética del movimiento relativo de dos moléculas se distribuye según la ley de Maxwell-Boltzmann (véase Apéndice)

$$f(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sqrt{\frac{E}{kT}} \frac{dE}{kT} \quad (60)$$

El volumen de exclusión para cada molécula<sup>2</sup> es  $V_{\text{exclusion}} = 4\pi r^3/3$ . El volumen de exclusión medio será

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle = \frac{4\pi \langle r^3 \rangle}{3} = \frac{8\sqrt{\pi}\sigma^3}{3(kT)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{1 + \sqrt{1 + E/\varepsilon}}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sqrt{E} dE \quad (61)$$

Escribamos  $y=E/kT$ . Entonces

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle = \frac{4\pi \langle r^3 \rangle}{3} = \frac{8\sqrt{\pi}\sigma^3}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{1 + \sqrt{1 + kTy/\varepsilon}}} \exp(-y) \sqrt{y} dy \quad (62)$$

que solo se puede evaluar numéricamente. Vamos a calcularla aproximadamente con las aproximaciones anteriores. La función  $f(y) = \sqrt{y} \exp(-y)$  tiene su máximo en  $y_{\text{max}} = 1/2$  y  $f(0) = f(\infty) = 0$ . Para temperaturas bajas con respecto a  $\varepsilon/k$  tenemos la aproximación

$$\begin{aligned} \langle V_{\text{exclusion}} \rangle &\cong \frac{8\sqrt{\pi}\sigma^3}{3} \int_0^\infty \left(1 - \frac{kTy}{8\varepsilon}\right) \exp(-y) \sqrt{y} dy \\ &= \frac{4\pi\sigma^3}{3} - \frac{\pi\sigma^3 kT}{4\varepsilon} = \frac{4\pi\sigma^3}{3} \left(1 - \frac{3kT}{16\varepsilon}\right) \quad \text{si} \quad kT \ll \varepsilon \end{aligned} \quad (63)$$

Para temperaturas altas con respecto a  $\varepsilon/k$ ,  $kT \gg \varepsilon$  y tenemos la aproximación

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle \cong \frac{8\sqrt{\pi}\sigma^3}{3} \sqrt[4]{\frac{4\varepsilon}{kT}} \int_0^\infty \exp(-y) \sqrt[4]{y} dy = \frac{8\sqrt{\pi}\sigma^3}{3} \sqrt[4]{\frac{4\varepsilon}{kT}} \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) \quad \text{si} \quad kT \gg \varepsilon \quad (64)$$

2. Aquí  $r$  representa la variable radial de aproximación de dos centros moleculares. No debe confundirse con el radio molecular  $R$ . De hecho,  $r$  es cercana a  $\sigma \approx 2R$ .

Puesto que  $2\Gamma(5/4)/\sqrt{\pi} = 1.02276$ , podemos escribir la aproximación

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle \cong 1.02276 \frac{4\pi\sigma^3}{3} \sqrt[4]{\frac{4\varepsilon}{kT}} = 1.44640 \frac{4\pi\sigma^3}{3} \sqrt[4]{\frac{\varepsilon}{kT}} \text{ si } kT \gg \varepsilon \quad (65)$$

Hemos comprobado que esta integral puede aproximarse por el mismo tipo de función que multiplica a la función de distribución de energías. Aproximadamente

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\frac{1+\sqrt{1+kTy/\varepsilon}}{2}}} \exp(-y)\sqrt{y} dy \cong \frac{\Gamma(3/2)}{\sqrt{\frac{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}{2}}} \quad (66)$$

Esta función da una buena aproximación a valores intermedios de  $kT/\varepsilon$ . La bondad de este ajuste puede apreciarse en la Figura 8

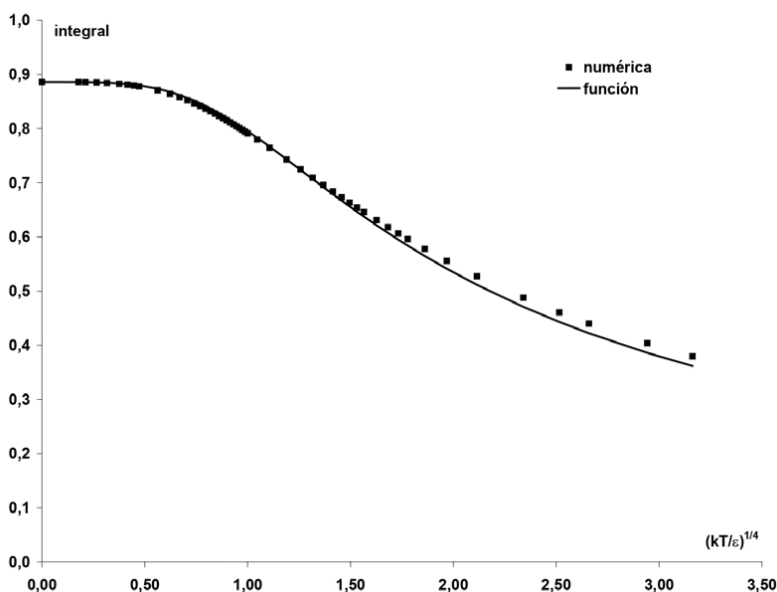


Figura 8. Comparación entre la integración numérica y la función aproximante en (66).

Por lo tanto, el volumen de exclusión para una partícula, teniendo en cuenta que  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$  es aproximadamente

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle \cong \frac{4\pi\sigma^3/3}{\sqrt{\frac{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}{2}}} \quad (67)$$

Es decir, es como si todas las moléculas tuvieran la misma energía  $1,2kT$ . Según el valor de  $kT$  tenemos distintas aproximaciones. A temperaturas altas obtenemos

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle \cong \frac{4\pi\sigma^3}{3} \left( \frac{\varepsilon}{1,2kT} \right)^{1/4} \cong 0,9554 \frac{4\pi\sigma^3}{3} \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^{1/4} \text{ si } kT \gg \varepsilon \quad (68)$$

A temperaturas muy bajas tenemos

$$\langle V_{\text{exclusion}} \rangle \cong \frac{4\pi\sigma^3}{3} \left( 1 - 0,15 \frac{kT}{\varepsilon} \right) \text{ si } kT \ll \varepsilon \quad (69)$$



donde se observa que esta función no ajusta bien las leyes límite. Sin embargo, da una buena aproximación alrededor del punto de inflexión de la gráfica de la Figura 8. El volumen medio de celda de una partícula a temperatura  $T$  será teniendo en cuenta que  $\sigma=2R$

$$\langle V_{\text{celda}} \rangle \cong \frac{\sigma^3}{\sqrt{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}} \quad (70)$$

A  $T=0$  recuperamos el volumen de celda  $\langle V_{\text{celda}} \rangle = \sigma^3 / \sqrt{2} = 4\sqrt{2}R^3$  de una esfera rígida en un empaquetamiento compacto. Entonces, el relleno en función de la temperatura puede aproximarse por

$$\psi = \frac{N\langle V_{\text{celda}} \rangle}{V} \cong \frac{N\sigma^3}{V\sqrt{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}} \quad (71)$$

y la variable  $\eta$  por

$$\eta \cong \frac{N\pi\sigma^3}{3\sqrt{2}V\sqrt{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}} = \frac{\sqrt{2}\eta_0}{\sqrt{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}} \quad (72)$$

donde

$$\eta_0 = \frac{N\pi\sigma^3}{6V} \quad (73)$$

Por lo tanto, el relleno disminuye con la temperatura, y el factor de compresibilidad será teniendo en cuenta la variación del segundo coeficiente del virial con la temperatura

$$\begin{aligned} \frac{pV}{NkT} = 1 - t + \frac{2\pi\sigma^3 N}{3V} \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4\varepsilon}{kT}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} \\ - \frac{t^2 \sqrt{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}}{8\sqrt{2}\eta_0} \ln \left( 1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2kT/\varepsilon}}} \right) \end{aligned} \quad (74)$$

donde  $z=\sigma^3/r^3$ . Obsérvese que el factor de compresibilidad es una función universal de  $\theta=kT/\varepsilon$  y de  $\eta_0$

$$\begin{aligned} \frac{pV}{NkT} = 1 - t + 4\eta_0 \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} \\ - \frac{t^2 \sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}{8\sqrt{2}\eta_0} \ln \left( 1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}} \right) \end{aligned} \quad (75)$$

lo que es una manifestación del principio de los estados correspondientes. Desarrollando la exponencial en serie de potencias, se encuentra la siguiente aproximación a esta integral

$$\int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} \cong -\frac{8}{3\theta} - \frac{64}{105\theta^2} - \frac{512}{3465\theta^3} \quad (76)$$

Entonces, el segundo coeficiente del virial es aproximadamente

$$B_2 \cong \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}} - \left( \frac{32}{3\theta} + \frac{256}{105\theta^2} + \frac{2048}{3465\theta^3} + \dots \right) \quad (77)$$

Vamos a comparar esta expresión con los datos obtenidos para el helio. Hemos ajustado los datos experimentales con  $\sigma=2,975\text{\AA}$  y  $\varepsilon/k=6,9\text{ K}$  (Figura 9). Vemos que el ajuste es bastante bueno y se reproduce bien la suave disminución de  $B_2$  con la temperatura a altas temperaturas. De hecho si se utilizara una mejor función aproximante para  $\langle V_{\text{celda}} \rangle$ , seguramente el ajuste sería mejor.

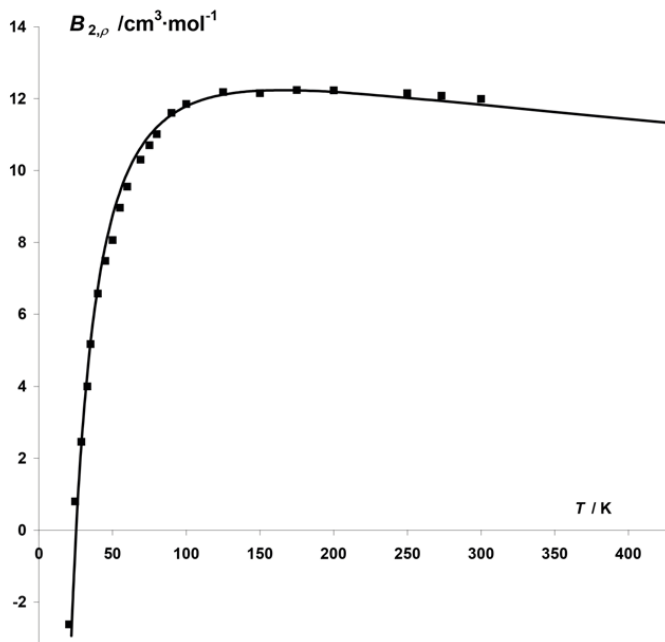


Figura 9. Segundo coeficiente do virial do hélio em função de la temperatura absoluta. Cálculo teórico (curva) y datos experimentales (cuadrados negros) [8, Tabla I].

Díaz Peña en [9, p. 389] obtiene un perfecto ajuste del segundo coeficiente del virial medido para los gases nobles con el calculado por integración numérica de

$$B_{2,\rho}(T) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right) 4\pi r^2 dr \quad (78)$$

y proporciona una tabla de  $F_3(kT/\varepsilon) = B_{2,\rho}/(2\pi N_A \sigma^3/3)$  en función de  $kT/\varepsilon$ . En la Tabla 2 comparamos el segundo coeficiente del virial que resulta de la integración numérica de Díaz Peña con nuestra fórmula aproximada (77). En general nuestros valores son inferiores.

$kT/\varepsilon$	$F_3$ [9, p. 399]	$B_2 = 4F_3$	$B_2$ aproximación
1	-2,5380811	-10,1523244	-10,1061
2	-0,6776252	-2,7105008	-2,6623
5	0,2433435	0,973374	0,7271
10	0,5253742	2,1024968	1,5443
20	0,5269254	2,1077016	1,7699
40	0,5185750	2,0743000	1,7318
80	0,4797901	1,9191604	1,5837

Tabla 2. Comparación del segundo coeficiente del virial en el desarrollo en serie de potencias de  $\eta = N\pi\sigma^3/6V$  ( $B_2 = 4$  para esferas rígidas) calculado por integración numérica [9, p. 399] y a partir de nuestra aproximación (Ecuación 77).

## PARÁMETROS CRÍTICOS Y ECUACIÓN DE ESTADO REDUCIDA

Podemos escribir la presión en función del volumen

$$\frac{p}{kT} = \frac{N(1-t)}{V} + \frac{2\pi\sigma^3 N^2}{3V^2} \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} - \frac{t^2 3\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}{4\sqrt{2}\pi\sigma^3} \ln\left(1 - \frac{4\sqrt{2}N\pi\sigma^3}{3Vt\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}\right) \quad (79)$$

que es lo mismo que

$$\frac{p\pi\sigma^3}{6kT} = (1-t)\eta_0 + 4\eta_0^2 \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} - \frac{t^2 \sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}{8\sqrt{2}} \ln\left(1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}\right) \quad (80)$$

El punto crítico es un punto de inflexión horizontal de la gráfica de presión frente al volumen  $V$  o frente a  $\eta_0$ , que es inversamente proporcional al volumen. Así pues, para obtener los parámetros críticos, igualaremos a cero la primera y segunda derivadas respecto a  $\eta_0$ . La primera derivada igualada a cero es

$$\frac{\pi\sigma^3}{6kT} \left( \frac{\partial p}{\partial \eta_0} \right)_\theta = 1-t + 8\eta_0 \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} + \frac{t}{1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}} = 0 \quad (81)$$

Volviendo a derivar obtenemos la derivada segunda que también igualamos a cero

$$\frac{\pi\sigma^3}{6kT} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial \eta_0^2} \right)_\theta = 8 \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} + \frac{\frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}}{\left(1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}\right)^2} = 0 \quad (82)$$

Sustituyendo la Ecuación (82) en (81) se obtiene la ecuación

$$1-t - \frac{\frac{8\sqrt{2}\eta_0}{\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}}{\left(1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}\right)^2} + \frac{t}{1 - \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}} = 0 \quad (83)$$

Vamos a introducir la incógnita  $x = \frac{8\sqrt{2}\eta_0}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta}}}$  para resolver esta ecuación algebraica

$$1-t - \frac{tx}{(1-x)^2} + \frac{t}{1-x} = 0 \Rightarrow x^2(1-t) - 2x + 1 = 0 \Rightarrow x_{cr} = \frac{\sqrt{t}-1}{t-1} \quad (84)$$

Para el exponente  $t = 3,2$  se obtiene el valor crítico

$$x_{cr} = \frac{8\sqrt{2}\eta_{cr}}{t\sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta_{cr}}}} = \frac{4\sqrt{5}-5}{11} = 0,358570 \quad (85)$$

Entonces

$$\eta_{cr} = \frac{x_{cr} t \sqrt{1+\sqrt{1+1,2\theta_{cr}}}}{8\sqrt{2}} \quad (86)$$

que podemos sustituir en la Ecuación (81)

$$1-t + \frac{x_{cr} t \sqrt{1 + \sqrt{1 + 1,2\theta_{cr}}}}{\sqrt{2}} \int_0^1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{4}{\theta_{cr}}(z^4 - z^2)\right) \right) \frac{dz}{z^2} + \frac{t}{1-x_{cr}} = 0 \quad (87)$$

lo que permite obtener, resolviendo numéricamente esta ecuación, el valor de la temperatura reducida crítica como  $\theta_{cr} = 1,49797144$ , y de  $\eta_0$  crítica  $\eta_{cr} = 0,16580038$ , o bien  $\psi_{cr} = 0,22390919$ , sustituyendo  $\theta_{cr}$  en la Ecuación (86). Entonces, la temperatura crítica es

$$T_{cr} = 1,49797144 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{o bien} \quad \frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_{cr}}{1,49797144} \quad (88)$$

y el volumen crítico es

$$V_{cr} = \frac{N\pi\sigma^3}{6 \times 0,16580038} \quad \text{o bien} \quad \sigma = \sqrt[3]{\frac{6 \times 0,16580038 V_{cr}}{N\pi}} \quad (89)$$

La presión crítica  $p_{cr}$  se obtiene de

$$\frac{p_{cr}\pi\sigma^3}{6kT_{cr}} = (1-t)\eta_{cr} - \frac{tx_{cr}}{2(1-x_{cr})^2}\eta_{cr} - \frac{t\eta_{cr}}{x_{cr}}\ln(1-x_{cr}) \quad (90)$$

De esta manera, el factor de compresibilidad predicho en el punto crítico es

$$Z_{cr} = \frac{p_{cr}V_{cr}}{NkT_{cr}} = 1-t - \frac{tx_{cr}}{2(1-x_{cr})^2} - \frac{t}{x_{cr}}\ln(1-x_{cr}) = 0,36847233 \quad (91)$$

La ecuación de van der Waals predice un factor de compresibilidad crítico  $Z_{cr}=0,375$ , aunque el factor de compresibilidad de la mayoría de gases está por debajo de 0,3 y el de los gases nobles es muy cercano a 0,3 como se aprecia en la Tabla 3. El volumen mínimo que el gas podría tener a la temperatura crítica es el volumen de una red compacta de moléculas con el radio efectivo correspondiente a esa temperatura

$$V_{\min,T_{cr}} = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{1 + \sqrt{1 + 1,2 \times 1,49797144}}} \quad (92)$$

La relación del volumen crítico respecto del volumen mínimo a la temperatura crítica es

$$\frac{V_{cr}}{V_{\min,T_{cr}}} = \frac{\pi\sqrt{1 + \sqrt{1 + 1,2 \times 1,49797144}}}{6 \times 0,16580038} = 5,16273074 \quad (93)$$

En el sólido las moléculas esféricas se apilan en una red compacta (que en el caso de los gases nobles es cúbica centrada en las caras) pero la distancia de centro a centro no es  $\sigma$  sino  $2R = \sqrt[3]{2}\sigma$  que es el mínimo del potencial de Lennard-Jones. Por lo tanto, el volumen de celda del sólido es exactamente

$$V_{\text{celda,sol}} = 4\sqrt{2}R^3 = \sigma^3 \quad (94)$$

La relación del volumen crítico del gas respecto del volumen de celda del sólido entonces es

$$\frac{V_{cr}}{NV_{\text{celda,sol}}} = \frac{\pi}{6 \times 0,16580038} = 3,15800709 \quad (95)$$

La ecuación de Van der Waals predice un volumen crítico tres veces mayor que el covolumen,  $V_{cr} = 3b$ . Hemos calculado este cociente para los gases nobles a partir del volumen crítico y de la densidad del sólido en la Tabla 3, y se observa que varía desde casi 3 para el neón hasta casi 3,19 para el xenón.

	$p_{cr}$	$T_{cr}$	$V_{cr}$	$Z_{cr}$	$\rho_s$	$V_{cr}/(NV_{\text{celda, sol}})$
	MPa	K	cm <sup>3</sup> /mol		g/cm <sup>3</sup>	
helio	0,2275	5,2	57,48	0,3025	---	---
neón	2,678	44,5	41,87	0,3031	1,444	2,9962
argón	4,863	150,7	74,59	0,2895	1,623	3,0304
kriptón	5,51	209,5	92,25	0,2918	2,826	3,1110
xenón	5,84	289,7	118,28	0,2868	3,540	3,1892

Tabla 3. Parámetros críticos de los gases nobles [10].

A partir de las ecuaciones anteriores, se obtiene el factor de compresibilidad en función de la presión reducida  $p/p_{cr}$  como

$$Z = Z_{cr} \frac{p \eta_{cr} \theta_{cr}}{p_{cr} \eta \theta} \quad (96)$$

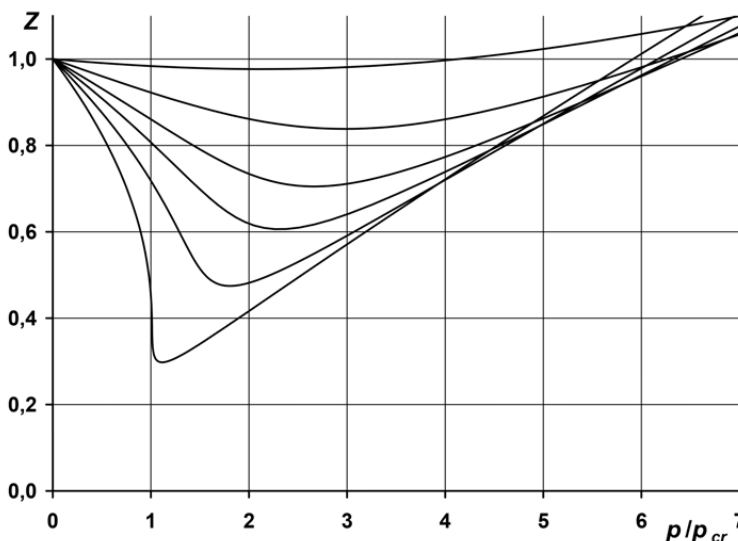


Figura 10. Factor de compresibilidad  $Z$  en función de la presión reducida para valores de la temperatura reducida  $T/T_{cr}$  iguales a 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,5 y 2 (de abajo a arriba) calculados a partir de las Ecuaciones (80), (90) y (96).

En la Figura 10 hemos representado el factor de compresibilidad en función de la temperatura reducida. Este gráfico es general para todos los gases pues nuestras ecuaciones también cumplen el principio de los estados correspondientes. Si se comparan las curvas calculadas a partir de las Ecuaciones (80), (90) y (96) con las curvas promedio obtenidas experimentalmente a partir de diferentes gases no polares [11, Fig. 2-15, p. 87], [12, Fig. A-15], [13, Fig. 2.13] se observan patrones de curvas muy parecidos, aunque los mínimos experimentales son inferiores a los calculados. Por ejemplo, para las temperaturas reducidas 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,5 y 2 indicadas en nuestra Figura 10, los mínimos calculados de  $Z$  son 0,3, 0,43, 0,6, 0,65, 0,82 y 0,89 cuando los valores experimentales son 0,2, 0,4

0,53, 0,65, 0,79 y 0,95. Y los mínimos calculados tienen lugar a presiones un poco más bajas (1,1, 1,7, 2,3, 2,5, 3,0 y 2,0) que las experimentales (1,1, 2,0, 2,6, 3, 3,5 y 3,0). En conclusión, aunque hay acuerdo cualitativo entre la ecuación de estado que proponemos y los datos experimentales, el acuerdo cuantitativo no tiene todavía suficiente exactitud. Esto lo atribuimos a dos causas. En primer lugar, en todos los cálculos se ha utilizado la distribución de Maxwell-Boltzmann, lo que sólo es exacto a altas temperaturas. Cerca del punto crítico deberían utilizarse las estadísticas cuánticas, principalmente la de Bose, puesto que la mayoría de átomos y moléculas son bosones. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en la bibliografía general (en los libros de texto) sólo se trata la estadística de Bose de un gas ideal, y aquí hay que tratar la de un gas real donde cada molécula ocupa su esfera de exclusión. Por otro lado, la función aproximante (67) del volumen de exclusión medio tiene sus desajustes respecto de la integración numérica. Esta función aproximante debería ser mejorada buscando una expresión analítica que ajuste mejor la integral (66). Dejamos estas mejoras para un futuro artículo en que debería obtenerse una ecuación de estado que ajustara perfectamente el factor de compresibilidad de los gases más simples, aquellos en que es suficiente tener en cuenta la función de partición traslacional como es el caso de los gases nobles.

## APÉNDICE: LEY DE DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES RELATIVAS

De acuerdo con el cambio de coordenadas absolutas a relativas demostrado en [14, p. 248], se tiene que para las velocidades  $\mathbf{v}_i$  también se cumple

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 = M \mathbf{v}_{CM}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{m_i m_j}{M} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)^2 \quad (97)$$

donde la masa total y la velocidad del centro de masas vienen dadas por

$$M = \sum_{i=1}^N m_i, \quad \mathbf{v}_{CM} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \quad (98)$$

Para un sistema en reposo  $\mathbf{v}_{CM} = 0$ . La temperatura se define como proporcional al promedio de la energía cinética de las moléculas del gas, todas con la misma masa (para un gas de un solo componente)

$$\frac{2kT}{3} = m \langle \mathbf{v}_i^2 \rangle = \frac{m}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 = \frac{m}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)^2 = \frac{mN(N-1)}{2N^2} \langle \mathbf{v}_{ij}^2 \rangle \quad (99)$$

puesto que hay  $N(N-1)/2$  combinaciones de dos moléculas diferentes  $ij$ .  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$  es la velocidad relativa de las moléculas  $i$  y  $j$ . Puesto que  $N$  es muy grande podemos aproximar

$$kT \cong \frac{3m}{4} \langle \mathbf{v}_{ij}^2 \rangle = \frac{3\mu}{2} \langle \mathbf{v}_{ij}^2 \rangle \quad (100)$$

donde  $\mu = m_i m_j / (m_i + m_j) = m/2$  es la masa reducida de dos moléculas. Ahora veamos que la ley de velocidades relativas sigue siendo gaussiana. Según la distribución de velocidades de Maxwell, la probabilidad que dos moléculas estén en dos intervalos infinitesimales de velocidades absolutas es

$$f(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) d\mathbf{v}^6 = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \exp \left( -\frac{m(v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2 + v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2)}{2kT} \right) d\mathbf{v}^6 \quad (101)$$

donde la diferencial es

$$d\mathbf{v}^6 = dv_{1x} \wedge dv_{1y} \wedge dv_{1z} \wedge dv_{2x} \wedge dv_{2y} \wedge dv_{2z} \quad (102)$$

Cambiamos a coordenadas relativas. Observemos que

$$\frac{dv_1 + dv_2}{2} \wedge (dv_2 - dv_1) = dv_1 \wedge dv_2 \quad (103)$$

Por lo tanto

$$d\mathbf{v}^6 = dv_{CM,x} \wedge dv_{CM,y} \wedge dv_{CM,z} \wedge dv_{12,x} \wedge dv_{12,y} \wedge dv_{12,z} \quad (104)$$

donde la velocidad del centro de masas de dos partículas es

$$\mathbf{v}_{CM} = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2} \quad (105)$$

También en la exponencial debemos introducir las coordenadas relativas. Puesto que

$$\mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2 = \frac{(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)^2}{2} + \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2}{2} = 2\mathbf{v}_{CM}^2 + \frac{\mathbf{v}_{12}^2}{2} \quad (106)$$

la distribución de velocidades es

$$f(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) d\mathbf{v}^6 = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \exp \left( -\frac{2m\mathbf{v}_{CM}^2 + \mu\mathbf{v}_{12}^2}{2kT} \right) d\mathbf{v}^6 \quad (107)$$

donde  $2m$  es la masa total de las dos moléculas que interaccionan. Si integramos las diferenciales de velocidad del centro de masas dejando sin integrar la velocidad relativa se obtiene

$$f(\mathbf{v}_{12}) dv_{12,x} \wedge dv_{12,y} \wedge dv_{12,z} = \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\mu\mathbf{v}_{12}^2}{2kT} \right) dv_{12,x} \wedge dv_{12,y} \wedge dv_{12,z} \quad (108)$$

Si integramos respecto a los ángulos azimutal y cenital e indicamos el módulo de la velocidad relativa como  $v_{12} = \|\mathbf{v}_{12}\|$ , obtenemos

$$f(v_{12}) dv_{12} = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} v_{12}^2 \exp \left( -\frac{\mu v_{12}^2}{2kT} \right) dv_{12} \quad (109)$$

que es la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann pero tomando como masa la masa reducida de dos moléculas  $\mu = m/2$ . Esto es coherente con la energía de choque de dos moléculas. La energía total de dos moléculas es

$$E_T = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{2mv_{CM}^2}{2} + \frac{\mu v_{12}^2}{2} \quad (110)$$

Así pues, la energía interna sin la energía del centro de masas, que es la energía de choque, es

$$E = \frac{\mu v_{12}^2}{2} \quad (111)$$

y su distribución sigue la ley de Maxwell-Boltzmann

$$f(E) dE = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dE \quad (112)$$

La velocidad media relativa se obtiene como

$$\bar{v}_{12} = \int_0^{+\infty} v_{12} f(v_{12}) dv_{12} = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v_{12}^2 \exp\left(-\frac{\mu v_{12}^2}{2kT}\right) dv_{12} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (113)$$

resultado coincidente con el calculado por un camino diferente [15, Ecuación 14.60, p. 674].

## REFERENCIAS

1. R. González, "Adsorption isotherm deduced from the billiard model", *Electrochimica Acta* **524** (2025) 145917.
2. J. Tian, H. Jiang y A. Mulero, "Equations of the state of hard sphere fluids based on recent accurate virial coefficients  $B_5$ - $B_{12}$ ", *Phys. Chem. Chem Phys.* **21** (2019) 13070-13077.
3. L. Boltzmann, "On the characteristic equation of vd Waals." *Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen Proceedings* **1** (1898) 398-404.
4. L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, Dover (Mineola 1995).
5. N. Clisby y B. M. McCoy, "Ninth and Tenth Order Virial Coefficients for Hard Spheres in  $D$  Dimensions", *J. Statist. Phys.* **122** (2006) 15-57.
6. J. Tian, H. Jiang, Y. Guic y A. Mulero, "Equation of state for hard-sphere fluids offering accurate virial coefficients", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 11213-11218.
7. T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover (New York 1986).
8. E. Albarrán Zabala, "Segundo coeficiente virial para el helio... ¿La teoría es diferente de la práctica?", *Lat. Am. J. Phys. Educ.* **3** (2009) 140-152.
9. M. Díaz Peña, *Termodinámica Estadística*, Alhambra (Madrid, 1979).
10. J.-M. P. Tournier y M. S. El-Genk, "Properties of noble gases and binary mixtures for closed Brayton Cycle applications", *Energy Conversion and Management* **49** (2008) 469-492.
11. E. Pérez González (autor y editor), *Termodinámica Química*, vol. 1, Barcelona 1981.
12. "Properties and Charts (SI Units)", <https://engineering.wayne.edu/mechanical/pdfs/thermodynamic-tables-updated.pdf> [acceso 24 Abril 2025].
13. L. Kadem, "II.8. Equations of state", *Thermodynamics*, [http://users.encs.concordia.ca/~kadem/Ideal%20gas\\_1.doc](http://users.encs.concordia.ca/~kadem/Ideal%20gas_1.doc) [acceso 24 Abril 2025].
14. R. G. Calvet (autor y editor), *Treatise of plane geometry through geometric algebra* (Barcelona 2007).
15. M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner, *Química Física*, vol. 2, Alhambra (Madrid, 1975).