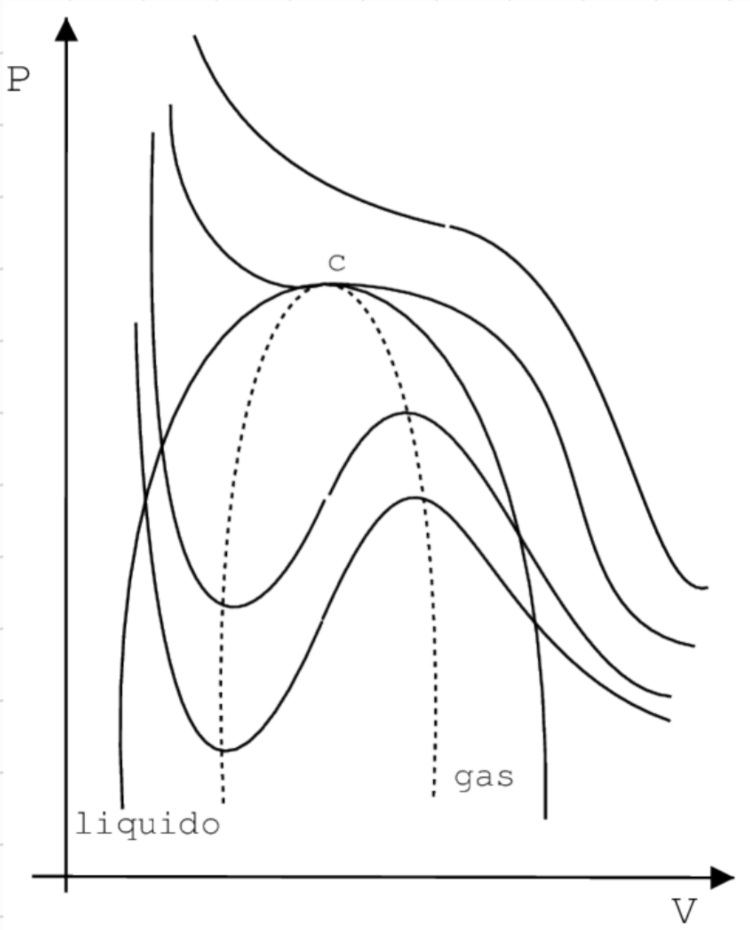
13. Las isotermas de un gas de Van der Waals tienen la forma indicada en la figura. La línea horizontal corresponde al equilibrio líquido-vapor. El punto c en la figura es el punto crítico del gas. Las isotermas continuas dentro de la campana con línea sólida en la figura corresponden a vapor sobresaturado o líquido sobreenfriado; la campana con línea punteada delimita la región fisicamente permitida.



(a) Hallar las coordenadas del punto $c(T_c, V_c$ y P_c) en la figura.

En el punto crítico, la isoterma crítica tiene pendiente nula y un punto de inflexión

$$\text{en } (T_c, V_c, P_c) \quad \begin{cases} \left.\dfrac{\partial P}{\partial V}\right|_{T_c} = 0 \\[2ex] \left.\dfrac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right|_{T_c} = 0 \end{cases}$$

Recordando la ecuación de Van der Waals: $\left(P + \dfrac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

se puede despejar la presión P

[0] $$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Derivando la presión, y evaluando en el punto crítico

[1] $$\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

[2] $$\left.\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V^2}\right|_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

[1] + V_c[2]:

$$-\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2V_cRT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{4a}{V_c^3} = 0$$

$$RT_c\left[-\frac{1}{(V_c-b)^2} + \frac{2V_c}{(V_c-b)^3}\right] = \frac{4a}{V_c^3}$$

[3] $$T_c = \frac{4a}{RV_c^3}\,\frac{(V_c-b)^3}{V_c+b}$$

[3] en [1]

$$-\frac{R}{(V_c-b)^2}\left[\frac{4a}{RV_c^3}\,\frac{(V_c-b)^3}{V_c+b}\right] + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\frac{a}{V_c^3}\left[-4\,\frac{V_c-b}{V_c+b} + 2\right] = 0$$

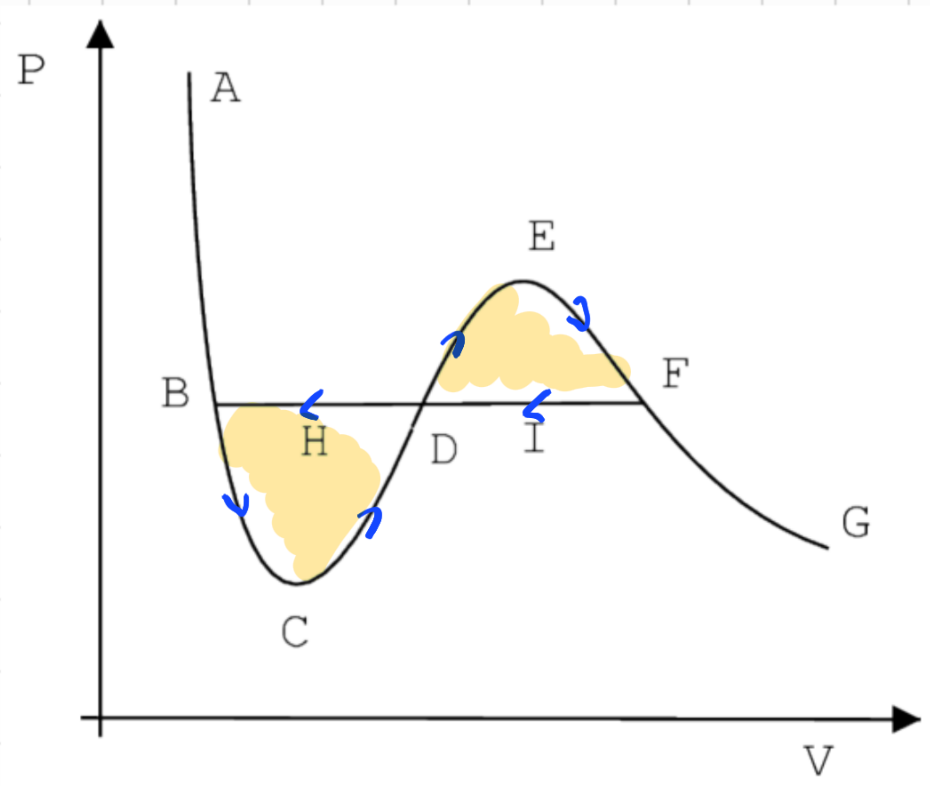
$$\frac{-2V_c+6b}{V_c+b} = 0 \Rightarrow \boxed{V_c = 3b} \quad [4]$$

[4] en [3] $\quad T_c = \frac{4a}{R(3b)^3}\,\frac{(2b)^3}{-(2b)+6b}$

$$\boxed{T_c = \frac{a}{Rb}\,\frac{8}{27}} \quad [5]$$

[4] y [5] en [0] $\quad \boxed{P_c = \frac{a}{b^2}\,\frac{1}{27}} \quad [6]$

(b) Demostrar que las áreas definidas por los puntos *BCDHB* y *DIFED* en la figura siguiente son iguales.



En una transformación reversible y en un ciclo BCDEFIHB

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S = 0 = \int \frac{\delta Q}{T} \underset{T=cte\ (isoterma)}{=} \frac{1}{T}\int \delta Q = \frac{Q}{T} \Longrightarrow \boxed{Q = 0}$$

Por el 1^{er} Principio

$$0 = \Delta U = \underset{0}{\underset{\|}{Q}} - W \implies \boxed{W = 0}$$

En un diagrama P-V, el trabajo es la integral del área bajo la curva $W = \int P\,dV$, como $W = 0$, luego las áreas encerradas son iguales.

(c) Mostrar que si se define $\bar{P} \equiv P/P_c$, $\bar{V} \equiv V/V_c$ y $\bar{T} \equiv T/T_c$ entonces se puede reescribir la ecuación de estado de Van der Waals de la manera siguiente

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - 1/3) = \frac{8\bar{T}}{3}$$

Fíjense que a y b desaparecieron de la ecuación de estado. Esta forma universal se llama la ley de los estados correspondientes.

De la ecuación de Van der Waals

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

reemplazando $P = P_c\bar{P}$; $V = V_c\bar{V}$; $T = T_c\bar{T}$

$$\left(P_c\bar{P} + \frac{a}{V_c^2\bar{V}^2}\right)\left(V_c\bar{V} - b\right) = R\bar{T}T_c \qquad [7]$$

[4], [5] y [6] en [7]

$$\left(\frac{a}{b^2}\frac{1}{27}\bar{P} + \frac{a}{9b^2\bar{V}^2}\right)\left(3b\bar{V} - b\right) = \frac{a}{b}\frac{8}{27}$$

$$\boxed{\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)\left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8\tilde{T}}{3}}$$

Ley de los estados correspondientes