Relación entre las constantes de van der Waals y las propiedades críticas

$$\boxed{P=\frac{RT}{(V_m-b)}-\frac{a}{V_m{}^2}}$$ Ecuación de estado de van der Waals para gases reales

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

$$PV_m-Pb+\frac{a}{V_m}-\frac{ab}{V_m{}^2}-RT=0$$ multiplicando por $V_m{}^2$

$$PV_m{}^3-PbV_m{}^2+aV_m-ab-RTV_m{}^2=0$$ dividiendo entre P

$$V_m{}^3-bV_m{}^2+\frac{aV_m}{P}-\frac{ab}{P}-\frac{RT}{P}V_m{}^2=0$$ factorizando

$$\boxed{V_m{}^3-\left(b+\frac{RT}{P}\right)V_m{}^2+\frac{a}{P}V_m-\frac{ab}{P}=0}$$ **Ecuación cúbica en V_m**

Tenemos que: $P=\frac{RT}{(V_m-b)}-\frac{a}{V_m{}^2}$, en el punto crítico se cumple que (criterio de la primera y segunda derivada): $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T=0$ y $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m{}^2}\right)_T=0$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T=\frac{\partial}{\partial V_m}\left[\frac{RT}{(V_m-b)}-\frac{a}{V_m{}^2}\right]=RT\frac{\partial}{\partial V_m}(V_m-b)^{-1}-a\frac{\partial}{\partial V_m}V_m{}^{-2}=0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T=-RT(V_m-b)^{-2}-2aV_m{}^{-3}=\frac{-RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m{}^3}=0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m{}^2}\right)_T=\frac{\partial}{\partial V_m}\left[\frac{-RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m{}^3}\right]=-RT\frac{\partial}{\partial V_m}(V_m-b)^{-2}+2a\frac{\partial}{\partial V_m}V_m{}^{-3}=0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m{}^2}\right)_T=2RT(V_m-b)^{-3}-6aV_m{}^{-4}=\frac{2RT}{(V_m-b)^3}-\frac{6a}{V_m{}^4}=0,$$ en este momento, se reemplaza $V_m\rightarrow V_{m,c}$ T $\longrightarrow$ T_c y entonces:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T=\frac{-RT_c}{(V_{m,c}-b)^2}+\frac{2a}{V_{m,c}{}^3}=0$$ **(1)**

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m{}^2}\right)_T=\frac{2RT_c}{(V_{m,c}-b)^3}-\frac{6a}{V_{m,c}{}^4}=0$$ **(2)**

En el punto crítico ocurre que las tres raíces son iguales, recordar:

$\left(V_m - V_{m,c}\right)^3 = 0$, desarrollando: $V_m{}^3 - 3V_{m,c}V_m{}^2 + 3V_{m,c}{}^2V_m - V_{m,c}{}^3 = 0$ y relacionando con

$V_m{}^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)V_m{}^2 + \frac{a}{P_c}V_m - \frac{ab}{P_c} = 0$, tenemos que:

$b + \frac{RT_c}{P_c} = 3V_{m,c}$ ó $b = 3V_{m,c} - \frac{RT_c}{P_c}$

$\frac{a}{P_c} = 3V_{m,c}{}^2$ entonces $\boxed{a = 3P_cV_{m,c}{}^2}$, y $P_c = \frac{a}{3V_{m,c}{}^2}$

$\frac{ab}{P_c} = V_{m,c}{}^3$ y $P_c = \frac{a}{3V_{m,c}{}^2}$ y al sustituir

$\frac{ab3V_{m,c}{}^2}{a} = V_{m,c}{}^3$ entonces $\boxed{b = \frac{V_{m,c}}{3}}$ con lo cual se sustituye en $P_c = \frac{a}{3V_{m,c}{}^2}$ y $P_c = \frac{a}{3(3b)^2}$

$$\boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}$$

De las ecuaciones (1) y (2):

$$\frac{2a}{V_{m,c}{}^3} = \frac{RT_c}{\left(V_{m,c} - b\right)^2} \qquad \textbf{(1a)}$$

$$\frac{2RT_c}{\left(V_{m,c} - b\right)^3} = \frac{6a}{V_{m,c}{}^4} \qquad \textbf{(2a)}$$

Además $b + \frac{RT_c}{P_c} = 3V_{m,c}$, pero $b = \frac{V_{m,c}}{3}$, y $P_c = \frac{a}{27b^2}$, al sustituir

$$b + RT_c\left(\frac{27b^2}{a}\right) = 3(3b)$$

$$b + RT_c\left(\frac{27b^2}{a}\right) = 9b$$

$RT_c\left(\frac{27b^2}{a}\right) = 8b$, despejando T_c: $T_c = \frac{8ab}{27b^2R}$

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27bR}}$$

Despejando R: $R=\dfrac{8a}{27bT_c}$, pero $b=\dfrac{V_{m,c}}{3}$ y $a=3P_cV_{m,c}{}^2$

$$R=\frac{8\left(3P_cV_{m,c}{}^2\right)}{27\left(\frac{V_{m,c}}{3}\right)T_c}=\frac{24P_cV_{m,c}{}^2}{27\left(\frac{V_{m,c}}{3}\right)T_c}=\frac{24P_cV_{m,c}{}^2}{9V_{m,c}T_c}=\frac{8P_cV_{m,c}}{3T_c}$$

$$\boxed{R=\frac{8P_cV_{m,c}}{3T_c}}$$

Experimentalmente es complicado obtener el $V_{m,c}$, por lo que se recomienda que a y b se obtengan sólo a partir de P_c y T_c, entonces:

$V_{m,c}=\dfrac{3T_cR}{8P_c}$, como $b=\dfrac{V_{m,c}}{3}$, al sustituir

$$\boxed{b=\frac{T_cR}{8P_c}}$$

$a=3P_cV_{m,c}{}^2$, y $V_{m,c}=\dfrac{3T_cR}{8P_c}$, tenemos que: $a=3P_c\left(\dfrac{3T_cR}{8P_c}\right)^2=3P_c\left(\dfrac{9T_c{}^2R^2}{64P_c{}^2}\right)=\dfrac{27T_c{}^2R^2}{64P_c}$

$$\boxed{a=\frac{27T_c{}^2R^2}{64P_c}}$$

Resumiendo en una tabla, las expresiones obtenidas:

a	**b**	P_c	T_c	R
$3P_cV_{m,c}{}^2$	$\dfrac{V_{m,c}}{3}$	$\dfrac{a}{27b^2}$	$\dfrac{8a}{27bR}$	$\dfrac{8P_cV_{m,c}}{3T_c}$
$\dfrac{27T_c{}^2R^2}{64P_c}$	$\dfrac{T_cR}{8P_c}$	Recordar que: $\boxed{P=\dfrac{RT}{(V_m-b)}-\dfrac{a}{V_m{}^2}=\dfrac{nRT}{(V-nb)}-\dfrac{an^2}{V^2}}$		