

Las ecuaciones cúbicas de estado en la dinámica de fluidos

Rosendo Monroy-Loperena

ROMON. Paseo de los Pirules 124, 04250 CDMX, México
rosendo.monroyloperena@gmail.com

Resumen

Este trabajo examina la aplicación de las ecuaciones cúbicas de estado en la dinámica de fluidos, enfocándose en cómo describen propiedades termodinámicas y de transporte en entornos industriales y científicos. Se aborda desde la ecuación de Van der Waals, formulada en 1873, hasta adaptaciones modernas, cubriendo temas como densidad, presión de saturación, energía, capacidades caloríficas, compresibilidad, velocidad del sonido, expansión volumétrica, viscosidad y tensión superficial. Este estudio resalta la evolución de estas ecuaciones para manejar transiciones de fase y mezclas complejas, subrayando su relevancia en el diseño de procesos y la mejora de tecnologías de ingeniería.

Palabras Clave:

Termodinámica, ecuaciones cúbicas de estado, propiedades de fluidos, dinámica de fluidos, modelado predictivo.

Introducción

La dinámica de fluidos es una rama crítica que estudia los fluidos en movimiento, utilizando ecuaciones de estado, especialmente las cúbicas, para describir propiedades termodinámicas y de transporte en varios

contextos.

Las ecuaciones de estado son relaciones matemáticas que describen el comportamiento de los fluidos, correlacionando variables como presión, volumen y temperatura. Las ecuaciones cúbicas de estado, en particular, son un tipo especial de ecuación de estado que incluye términos cúbicos en el volumen molar, lo que les permite describir con mayor precisión las propiedades de los fluidos reales en comparación con las ecuaciones lineales o cuadráticas. Las ecuaciones cúbicas de estado son especiales porque ofrecen un equilibrio entre complejidad matemática y precisión predictiva, permitiendo una descripción más detallada de las interacciones moleculares y las transiciones de fase. Estas ecuaciones son esenciales en el modelado predictivo de propiedades termodinámicas y de transporte en diversos contextos industriales y científicos.

Desde los primeros estudios de Leonardo da Vinci e Isaac Newton, pasando por las contribuciones de Daniel Bernoulli y Leonhard Euler, hasta aplicaciones modernas en aeronáutica, automoción, meteorología y oceanografía, la dinámica de fluidos ha integrado técnicas avanzadas de simula-

ción y modelado predictivo. Este desarrollo histórico y técnico de la dinámica de fluidos es detallado ampliamente por Batchelor [1], que aborda desde los fundamentos teóricos establecidos por los primeros pioneros hasta los desarrollos contemporáneos en tecnologías de simulación computacional.

Para entender la relevancia de las ecuaciones cúbicas de estado, es útil conocer su evolución histórica y sus aplicaciones. La primera ecuación de estado cúbica fue propuesta por Johannes Diderik van der Waals, en 1873, marcando un hito en la termodinámica al considerar las interacciones entre moléculas y el volumen ocupado por ellas. A partir de entonces, las ecuaciones cúbicas de estado han evolucionado para mejorar la precisión en la predicción de propiedades de los fluidos en diversas condiciones. Estas ecuaciones son fundamentales en la industria petroquímica, la ingeniería de procesos, y en aplicaciones científicas, donde se requiere un modelado preciso de las propiedades de los fluidos.

Ecuaciones cúbicas de estado

Una ecuación de estado es una relación matemática que describe cómo las propiedades macroscópicas de un sistema, como la presión, el volumen y la temperatura, están interrelacionadas. Las ecuaciones cúbicas de estado son una subclase de ecuaciones de estado que incluyen términos cúbicos en el volumen molar. La forma general de una ecuación cúbica de estado es:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{g(v)}$$

donde p es la presión, v es el volumen molar, T es la temperatura, a y b son parámetros específicos del fluido y $g(v)$ es una

función cuadrática del volumen molar. Estas ecuaciones son capaces de capturar mejor las interacciones intermoleculares y los efectos de volumen finito en comparación con las ecuaciones de estado más simples, como la ecuación de los gases ideales.

Las ecuaciones cúbicas de estado, desde su concepción por Johannes Diderik van der Waals en 1873 [2], han sido fundamentales en el desarrollo de la termodinámica aplicada.

1. J.D. Van der Waals [2]: La tesis doctoral de Van der Waals, "*Continuity of the gaseous and liquid state of matter*", introduce la primera ecuación de estado que considera las interacciones entre moléculas y el volumen ocupado por ellas. Este enfoque revolucionario no solo explica el comportamiento de los gases reales más adecuadamente que la ley de los gases ideales, sino que también establece una base para estudiar fenómenos críticos y transiciones de fase.

2. Redlich & Kwong[3]: Su trabajo en "*On the thermodynamics of solutions*" propone mejoras significativas sobre la ecuación de Van der Waals, especialmente en la estimación de fugacidades en soluciones gaseosas. Esto fue fundamental para la industria petroquímica, mejorando la precisión de las predicciones de equilibrio líquido-vapor en mezclas de hidrocarburos.

3. Soave[4]: "*Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*" adapta la ecuación de Redlich-Kwong para un mejor manejo de las propiedades de los hidrocarburos bajo condiciones de alta presión. La modificación de Soave mejora la capacidad de la ecuación para predecir el comportamiento de las fases, especialmente cerca del punto crítico.

4. Peng & Robinson[5]: En "*A new two-constant equation of state*", introducen una ecuación que se convirtió en un estándar de la industria para el manejo de fluidos en condiciones extremas. Este modelo es notoriamente efectivo en la predicción de equilibrios de fases y ha sido adoptado ampliamente en el diseño de procesos de gas y petróleo.

5. Martin[6]: "*Cubic equations of state-which?*" proporciona una evaluación crítica de las diferentes formas de ecuaciones cúbicas disponibles hasta ese momento, comparando su eficacia y aplicabilidad en diversos escenarios industriales, lo cual ha orientado la selección de ecuaciones adecuadas para aplicaciones específicas.

6. Abbott[7]: En "*Cubic equations of state: an interpretive review*", revisa las ecuaciones desde una perspectiva teórica, destacando su importancia en el diseño de procesos químicos y en la predicción de fenómenos termodinámicos complejos, ofreciendo perspectivas sobre su utilidad práctica y limitaciones.

7. Wei & Sadus[8]: "*Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria*" es fundamental para entender cómo las ecuaciones cúbicas pueden ser utilizadas para modelar equilibrios de fases en sistemas complejos, especialmente en la industria química y petroquímica.

8. Anderko[9]: "*Cubic and generalized van der Waals equations*" ofrece una visión práctica sobre la utilidad de estas ecuaciones en la experimentación y el análisis termodinámico, destacando su papel en la comprensión de los comportamientos de fluidos bajo condiciones experimentales controladas.

9. Valderrama[10]: En "*The state of the cubic equations of state*", se examina las variaciones y adaptaciones de las ecuaciones cúbicas a lo largo del tiempo, subrayando cómo se han modificado para manejar mejor las transiciones de fase crítica y las mezclas complejas. Destaca la importancia de estas ecuaciones en el diseño de procesos industriales y cómo han sido esenciales en el desarrollo de tecnologías más eficientes y precisas para la industria química.

10. Economou[11]: En "*Cubic and generalized van der Waals equations of state*", se aborda cómo las generalizaciones de la ecuación de Van der Waals han permitido adaptar mejor estos modelos a sistemas y condiciones más complejas, mejorando la predictibilidad en un rango más amplio de temperaturas y presiones.

11. Wilczek-Vera & Vera[12]: "*Understanding cubic equations of state*" exploran las razones detrás del éxito prolongado de las ecuaciones cúbicas, analizando cómo variaciones minúsculas en la forma funcional pueden significar mejoras significativas en la capacidad predictiva de las propiedades de los fluidos en diversas condiciones.

12. Kontogeorgis, Privat & Jaubert[13]: "*Taking another look at the van der Waals equation of state*" revisita la ecuación original casi 150 años después, discutiendo su relevancia y aplicaciones en la ciencia y tecnología modernas, y cómo continúa influyendo en el desarrollo de nuevas teorías y aplicaciones.

13. Li [14] "*Cubic equation of state*" en "*Multiphase Equilibria of Complex Reservoir Fluids*" proporcionan un análisis exhaustivo de cómo las ecuaciones cúbicas se aplican

en el modelado de equilibrios de fases de fluidos de yacimientos complejos, un área crítica para la explotación eficiente de recursos naturales.

Aplicación en la Dinámica de Fluidos

Las ecuaciones cúbicas de estado facilitan una descripción más precisa de los fluidos bajo diversas condiciones de presión y temperatura, siendo esenciales para el diseño de maquinaria y procesos industriales. La integración de estas ecuaciones en software de simulación ha mejorado notablemente la capacidad de predecir y manipular el comportamiento fluido en ingeniería y diseño industrial. Las ecuaciones de estado[15] y principalmente las ecuaciones cúbicas contribuyen a correlacionar y/o predecir propiedades termodinámicas y de transporte como son:

1. *Densidad.* El cálculo de la densidad de fluidos mediante ecuaciones cúbicas de estado es fundamental en la dinámica de fluidos. Estas ecuaciones son especialmente valoradas por su capacidad para estimar propiedades de los fluidos en condiciones donde los modelos ideales son insuficientes. Michelsen & Møllerup[16] han contribuido significativamente a profundizar en las teorías y aplicaciones de estas ecuaciones, ofreciendo herramientas avanzadas y métodos computacionales para calcular propiedades termodinámicas como la densidad. Sus publicaciones son un recurso esencial para académicos y profesionales interesados en entender y aplicar estas ecuaciones en el campo de la dinámica de fluidos. Adicionalmente, el concepto de traslado de volumen, una técnica crucial en termodinámica, complementa el uso de ecuaciones cúbicas para calcular densidades precisas en sis-

temas de fluidos. J. M. Prausnitz[17] y sus colaboradores han sido pioneros en integrar este concepto en el modelado de fluidos, estableciendo un marco para comprender cómo las interacciones moleculares influyen en el volumen y desarrollando métodos para ajustar las ecuaciones de estado que mejoran la estimación de la densidad en mezclas complejas.

2. *Presión de saturación.* La presión de saturación es un parámetro esencial en la caracterización de fluidos, tanto en dinámica de fluidos como en termodinámica. Es particularmente crítica en el diseño y operación de equipos que procesan fluidos en sus puntos de condensación o vaporización. Las ecuaciones cúbicas de estado son herramientas indispensables para predecir la presión de saturación, permitiendo el cálculo de equilibrios de fases en un amplio rango de temperaturas y presiones. Estas ecuaciones se han perfeccionado continuamente para ofrecer estimaciones precisas en variados entornos industriales. Storvick & Sandler[18] examinan cómo las ecuaciones de estado son utilizadas para calcular la presión de saturación, resaltando su relevancia práctica.

3. *Energía y las capacidades caloríficas.* Las ecuaciones cúbicas de estado son fundamentales para predecir y entender los cambios en la energía interna y la entalpía en función de la temperatura y la presión, aspectos vitales en la dinámica de fluidos. Recientes investigaciones han introducido modificaciones a estas ecuaciones para mejorar la precisión en la estimación de la energía interna y las capacidades caloríficas, especialmente bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Estos avances son esenciales para la industria petroquímica y

energética, donde se gestionan fluidos en condiciones severas. Tester & Modell[19] han mostrado cómo las ecuaciones cúbicas de estado se aplican para calcular las capacidades caloríficas y otras propiedades energéticas críticas en la ingeniería.

4. Compresibilidad y la velocidad del sonido. El análisis de la compresibilidad y la velocidad del sonido en fluidos mediante ecuaciones cúbicas de estado es crucial en la dinámica de fluidos. Estas ecuaciones facilitan la predicción de cambios en las propiedades acústicas y mecánicas de los fluidos en función de las variaciones de presión y temperatura. Esta información es esencial para el diseño y la operación de sistemas que gestionan la transferencia de fluidos a alta velocidad o bajo condiciones extremas. Sirignano[20] proporciona una contribución significativa a este campo con un estudio detallado del flujo compresible bajo condiciones poco comunes, estableciendo una base para futuras investigaciones que buscan desarrollar nuevas ecuaciones de estado mejor adaptadas a las no linealidades de condiciones extremas.

5. Coeficiente de expansión volumétrica. El coeficiente de expansión volumétrica es una propiedad clave que describe cómo el volumen de un fluido varía con la temperatura a presión constante. Es fundamental en diversas áreas, desde la ingeniería de procesos hasta la meteorología y la oceanografía, influenciando el diseño y la operación de sistemas que manejan fluidos térmicamente activos. Las ecuaciones cúbicas de estado ofrecen un marco esencial para calcular esta propiedad, gracias a su capacidad para modelar la variación del volumen en función de la temperatura y la presión. Span & Wagner[21] se centran en el dióxido

de carbono, pero su investigación destaca cómo las modificaciones en las ecuaciones de estado pueden mejorar notablemente la precisión en la predicción de la expansión volumétrica bajo un amplio rango de temperaturas y presiones.

6. Velocidad del sonido y el número de Mach. La velocidad del sonido y el número de Mach son parámetros cruciales en la dinámica de fluidos, la ingeniería aeroespacial y otras áreas de la ingeniería y la física. Las ecuaciones cúbicas de estado desempeñan un papel esencial en la estimación de la velocidad del sonido en fluidos, ya que proporcionan un marco para comprender cómo factores como la compresibilidad y la temperatura afectan su propagación sonora. Klein & Nellis[22] ofrecen una discusión detallada sobre cómo estas ecuaciones se aplican para calcular la velocidad del sonido en gases y vapores, subrayando la importancia de la precisión en estas mediciones para aplicaciones de ingeniería.

7. Viscosidad. Utilizar ecuaciones cúbicas de estado para predecir la viscosidad en mezclas no ideales permite ajustar los parámetros que describen las interacciones entre distintas moléculas. Ajustando el parámetro de atracción entre tipos de moléculas en la ecuación de estado, se puede estimar su impacto en la viscosidad del sistema. El trabajo de Ji & Lempe[23] tiene como objetivo desarrollar un método más preciso y fiable para predecir la viscosidad de mezclas líquidas. Aplicando la teoría de Eyring, que modela el flujo viscoso como un proceso de activación en el que las moléculas superan una barrera de energía potencial, los autores integran este modelo con ecuaciones cúbicas de estado para mejorar la congruencia con los datos experimentales.

8. *Tensión superficial y los efectos capilares*. El estudio de la tensión superficial y los efectos capilares mediante ecuaciones cúbicas de estado representa un campo fascinante de la termodinámica que explora la interacción de los fluidos con sus propias fases y con superficies sólidas. Esta interacción influye en una amplia gama de fenómenos, desde procesos biológicos hasta aplicaciones industriales. Las ecuaciones cúbicas de estado describen interacciones moleculares y fases de equilibrio, y se pueden extender para calcular la tensión superficial, particularmente en el contexto de la coexistencia de fases líquido-vapor. Rowlinson & Widom[24] proporcionan un marco complementario a estas ecuaciones con su enfoque en la teoría molecular de la capilaridad, ofreciendo una comprensión profunda de cómo las propiedades moleculares afectan la tensión superficial y su aplicación en modelos termodinámicos.

Conclusiones

Las ecuaciones cúbicas de estado son esenciales para comprender y predecir el comportamiento de los fluidos bajo variadas condiciones de presión y temperatura. Han sido cruciales en el progreso de la termodinámica aplicada y la ingeniería de procesos, permitiendo a diseñadores y operadores optimizar rendimiento y eficiencia. Desde la ecuación original de Van der Waals, las ecuaciones cúbicas de estado han evolucionado para afrontar desafíos en dinámica de fluidos, con innovaciones que mejoran la predicción de propiedades críticas y el entendimiento de fenómenos en mezclas complejas. Estas ecuaciones han extendido su aplicación más allá de la predicción de presiones y volúmenes, convirtiéndose en herramientas indispensables en el diseño de maquinaria y procesos industriales.

Abordan aspectos como viscosidad, tensión superficial y efectos capilares, demostrando su versatilidad y capacidad de adaptación. Aunque han demostrado ser extremadamente útiles, las ecuaciones cúbicas de estado enfrentan desafíos en su aplicación a sistemas biológicos y materiales avanzados bajo condiciones extremas. La investigación futura debe enfocarse en mejorar la precisión de estas ecuaciones para tales aplicaciones, integrando nuevas teorías y datos experimentales para refinar y validar los modelos existentes.

Este estudio reafirma que las ecuaciones cúbicas de estado siguen siendo fundamentales en la termodinámica y la ingeniería de fluidos, esenciales para el avance de la ciencia y la tecnología modernas. Su desarrollo continuo y aplicación estratégica son vitales para superar los desafíos futuros en el diseño y optimización de procesos en diversas industrias.

Referencias

1. Batchelor, G.K., An introduction to fluid dynamics. 1967: Cambridge university press.
2. Van der Waals, J.D., Continuity of the gaseous and liquid state of matter. 1873, University of Leiden.
3. Redlich, O. and J.N.S. Kwong, On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chemical Reviews, 1949. 44(1): p. 233-244. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>.
4. Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science, 1972. 27(6): p. 1197-1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
5. Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, A new two-constant equation of state. Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. 15(1): p. 59-64.
6. Martin, J.J., Cubic equations of state-which? Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 1979. 18(2): p. 81-97. <https://doi.org/10.1021/i160070a001>.
7. Abbott, M.M., Cubic equations of state: an interpretive review. 1979. 10.1021/ba-1979-0182.ch003.
8. Wei, Y.S. and R.J. Sadus, Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. AIChE journal, 2000. 46(1): p. 169-196. <https://doi.org/10.1002/aic.690460119>.

9. Anderko, A., 4 Cubic and generalized van der waals equations, in *Experimental thermodynamics*. 2000, Elsevier. p. 75-126.
10. Valderrama, J.O., The state of the cubic equations of state. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2003. 42(8): p. 1603-1618. <https://doi.org/10.1021/ie020447b>.
11. Economou, I.G., Cubic and generalized van der Waals equations of state. 2010. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00053>.
12. Wilczek-Vera, G. and J.H.J.A.J. Vera, Understanding cubic equations of state: A search for the hidden clues of their success. 2015. 61(9): p. 2824-2831. <https://doi.org/10.1002/aic.14741>.
13. Kontogeorgis, G.M., R. Privat, and J.-N.I. Jaubert, Taking another look at the van der waals equation of state—almost 150 years later. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2019. 64(11): p. 4619-4637. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00264>.
14. Li, H., Cubic equation of state. *Multiphase Equilibria of Complex Reservoir Fluids: An Equation of State Modeling Approach*, 2022: p. 25-82. https://doi.org/10.1007/978-3-030-87440-7_2.
15. Kontogeorgis, G.M., et al., Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications? *Chemical Engineering Science: X*, 2020. 7: p. 100060. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2020.100060>.
16. Michelsen, M.L. and J.M. Mollerup, *Thermodynamic Models: Fundamental and Computational Aspects*. 2 ed. 2007, Denmark: Tie-Line Publications.
17. Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, and E. Gomes de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 1999.
18. Storvick, T.S. and S.I. Sandler, *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry: Estimation and Correlation*. 1977: ACS Publications.
19. Tester, J.W. and M. Modell, *Thermodynamics and its Applications*. 1997.
20. Sirignano, W.A., Compressible flow at high pressure with linear equation of state. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018. 843: p. 244-292. <https://doi.org/10.1017/jfm.2018.166>.
21. Span, R. and W. Wagner, A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of physical chemical reference data*, 1996. 25(6): p. 1509-1596. <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
22. Klein, S. and G. Nellis, *Thermodynamics*. 2011: Cambridge University Press.
23. Weirong, J.I. and D.A. Lempe, Calculation of viscosities of liquid mixtures using Eyring's theory in combination with cubic equations of state. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006. 14(6): p. 770-779. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60010-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60010-X).
24. Rowlinson, J.S. and B. Widom, *Molecular theory of capillarity*. 2013: Courier Corporation.