



## PROFESORES AL DÍA

# Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado



Paola R. Duque Vega\* y Jesus Gracia-Fadrique

Laboratorio de Superficies, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., México

Recibido el 9 de junio de 2014; aceptado el 28 de enero de 2015

Disponible en Internet el 7 de julio de 2015

### PALABRAS CLAVE

Estudio de los gases;  
Contexto histórico;  
Ecuación cúbica de estado;  
van der Waals;  
Teoría de los estados correspondientes;  
Tensión superficial;  
Punto crítico;  
Periodicidad

**Resumen** El presente artículo analiza las aportaciones de van der Waals al estudio de los gases, en el contexto histórico de su época. Se consideran algunos antecedentes científicos y tecnológicos paralelos, a fin de que el lector pueda apreciar el papel que tuvo el estudio de los gases en el desarrollo de la primera y la segunda revolución industrial. La aportación de van der Waals no solo es la ecuación cúbica de estado, máximo de su tesis doctoral, sino que también incursiona en la teoría de estados correspondientes y en el comportamiento de la tensión superficial en las vecindades del punto crítico. Se concluye que el exponente reportado por van der Waals en tensión superficial continua vigente y que la periodicidad de las constantes de la ecuación cúbica propuesta, muestra un panorama novedoso, donde los volúmenes molares a temperatura ambiente resultan cercanos a la constante volumétrica y la constante atractiva aumenta con la masa molecular.

Derechos Reservados © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la Licencia Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0.

### KEYWORDS

Gas study;  
Historical context;  
State cubic equation;  
van der Waals;  
Correspondent state theory;  
Surface tension;  
Critical point;  
Periodicity

### Van der Waals, more than a cubic equation of state

**Abstract** The present paper analyzes van der Waals's contributions to the study of gases in his historical context. Is under consideration some parallel scientific and technological background, so the reader can notice the role that the study of gases played in the development of the first and the second industrial revolutions. Van der Waals' contributions go beyond his cubic state equation- high light of his doctoral thesis-, he also goes into the correspondent state theory and the surface tension behavior near the critical point. It is concluded that the exponent reported by van der Waals for surface tension remains current and that the proposed periodicity for cubic equation constants shows an innovative panorama, where the molar volumes, at environmental

\* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: [polita.duque@gmail.com](mailto:polita.duque@gmail.com) (P.R. Duque Vega).

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

temperature, are close to the volumetric constant and the attractive constant increases with the molecular mass.

All Rights Reserved © 2015 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. This is an open access item distributed under the Creative Commons CC License BY-NC-ND 4.0.

Un evento que mereció la atención de la comunidad científica en el 2010, fue el centenario del premio Nobel de Física otorgado a *Johannes Diderik van der Waals*. Doctorado en física y matemáticas por la Universidad de Leiden, Holanda, fue galardonado por la ecuación de estado cuya sustentación se presentó en su examen doctoral en 1873 en relación al comportamiento de los fluidos tanto en estado líquido, como en vapor y gas (MLA, 2011). La ecuación aparece por primera vez en 1881 en «*Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand*» (Sobre la continuidad de los estados líquido y gaseoso) (Hildebrand, 1963, pp. 50-53) La tesis se publicó en la revista *Nature*, en 1873 y J.C Maxwell quien revisó el artículo cuestionando las implicaciones que tendría el trabajo de van der Waals al asumir que la temperatura de una sustancia puede ser medida, para cualquier caso, tomando en cuenta la energía cinética de la moléculas de manera individual (Valderrama, 2010). Años después J.J. Thomson apuntó que el éxito de la ecuación de estado de van der Waals era, en sí misma, una evidencia de la validez de relacionar la temperatura con la energía cinética (Rowlinson, 2005). Posterior a la postulación de la ecuación de estado, en 1880, van der Waals formuló la «Ley de los estados correspondientes», en su tratado «Teoría de las soluciones binarias» relacionó la ecuación de estado con la segunda ley de la termodinámica, con lo que logró una representación gráfica en la forma de una superficie (Levelt, 2002, pp. 181-239). A poco más de 100 años, el modelo de van der Waals continua como tema introductorio para explicar cualitativamente el comportamiento de las fases fluidas.

## Los gases antes de van der Waals

Durante la segunda mitad del siglo xvii, el científico británico Robert Boyle, con base en sus experimentos sobre la «elasticidad del aire», propuso una relación entre presión y volumen al establecer que a temperatura constante, la presión y el volumen de un gas son inversamente proporcionales; relación que recibe el nombre de «Ley de Boyle». El interés entre la comunidad científica por el estudio de la zona de transición líquido/vapor aumentó considerablemente con la aparición de la máquina de vapor durante el siglo xviii<sup>1</sup>. A principios del siglo xix el físico químico francés Joseph-Louis Gay-Lussac, postuló que la presión de un gas, con masa y volumen definidos, es directamente proporcional a la temperatura absoluta, lo cual daría lugar a la ley

<sup>1</sup> El uso de la máquina de vapor provocó el desarrollo de la tecnología y de la economía. La transformación de energía calorífica en energía cinética aplicada a la producción, gracias al uso del carbón y del acero, permitió aumentar el volumen de productos y disminuir el tiempo requerido en su fabricación. A este proceso que tuvo lugar en el siglo xviii se le conoce como primera revolución industrial.

que lleva su nombre. Al reunir las propuestas de Boyle y Gay-Lussac resulta la ley del gas ideal que fue la primera ecuación de estado; primera relación capaz de describir el estado de agregación de un mol de una sustancia en particular al presentar una relación entre la presión ( $P$ ), el volumen ( $V$ ), la temperatura absoluta ( $T$ ) reunidas en una constante molar de los gases ( $R$ )<sup>2</sup> (*Ibidem*, p. 29).

$$PV = RT \quad (1)$$

La isoterma P-V es la relación entre presión y volumen a una temperatura establecida y tiene forma de hipérbola. Sin embargo, esta primera aproximación para describir el comportamiento de los fluidos resulta válida solo a bajas presiones y altas temperaturas, lejos de la zona de licuefacción de los gases (Castellan, 1988).

## Introducción a la ecuación de van der Waals

Previo a la ecuación de van der Waals, se sabía que a presiones mayores de una atmósfera, el comportamiento de un mol de gas y/o vapor podía representarse de manera sencilla con una buena exactitud al introducir en la ecuación ideal un parámetro ajustable  $b$  (Denbigh, 1971, p. 119):

$$P(V - b) = RT \quad (2)$$

La constante  $b$  agregada en la ecuación de estado, tiene dimensiones de volumen y, generalmente, es negativa a bajas temperaturas, pero positiva a temperaturas altas. Por esta razón el parámetro  $b$  no fue suficiente para interpretarlo como el volumen ocupado por las moléculas de un gas (*Ibidem*).

El 14 de junio de 1873, van der Waals expuso en su tesis doctoral una teoría para explicar el comportamiento de una sustancia en la región de coexistencia líquido/vapor; basándose en el tamaño finito de las moléculas de un gas y asumiendo que las fuerzas de interacción lejos de las paredes del recipiente que lo contienen son fuerzas atractivas entre las moléculas (Bonilla, 2005). Van der Waals modificó la Ley de Boyle y Gay-Lussac al considerar que las moléculas ocupan espacio, ejercen atracción entre ellas y poseen una forma de esfera impenetrable (*Ibidem*, p. 65), de forma semi-empírica a la conclusión de que la ecuación de estado de un mol de gas no ideal puede ser descrita como:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

<sup>2</sup> En su disertación, Levelt recapitula que con base en la Ley de Boyle de 1662, Gay-Lussac demostró experimentalmente que todos los gases se expanden al mismo nivel si aumenta su temperatura a una presión constante.

Dentro de la ecuación (3) la constante  $b$  es el volumen excluido por las moléculas (repulsión entre las moléculas) y está directamente relacionado con el volumen molar de la sustancia ( $\bar{V}$ ). Dos partículas colindantes, esféricas, duras y de igual tamaño; sus centros de masa no se pueden acercar a una distancia mayor que  $d$ , que es el radio de una esfera de exclusión de volumen que está prohibido para el centro de otras partículas. Si el centro de una tercera partícula entrara a la esfera que envuelve a las 2 primeras, significaría que ésta tercera partícula penetró a cualquiera de las 2 primeras, lo cual es imposible. El volumen excluido en un par de partículas es:

$$\frac{4\pi}{3}d^3 = \frac{32\pi}{3}r^3 \quad (4)$$

Si  $V_0$  es el volumen de una esfera; entonces, el volumen excluido por partícula es la mitad del volumen excluido por un par de partículas, es decir,  $4V_0$ . Si  $b$  es el volumen excluido por una partícula, entonces (Kipnis, 1996, p. 64):

$$b = 4V_0 \quad (5)$$

La atracción entre las moléculas es descrita en la ecuación (3) por la constante  $a$ , indica la magnitud de la fuerza de cohesión y su efecto es la reducción de la presión; estas fuerzas de cohesión son conocidas ahora como *Fuerzas de van der Waals* (Levelt, 2002, pp. 32-33). Así, van der Waals unificó la mayor parte del conocimiento experimental sobre propiedades de los fluidos existentes hasta 1870 en una sola ecuación.

## El punto crítico

A lo largo del siglo XIX el estudio de los gases cobró mayor importancia para mejorar los procesos industriales; el uso del petróleo, sus derivados y de la electricidad en la producción definieron el surgimiento de una nueva etapa conocida como segunda revolución industrial que propició nuevos desarrollos científicos y tecnológicos. En ese contexto, en 1822, el ingeniero francés Cagniard de la Tour advirtió que a determinada temperatura el menisco que divide al líquido y al vapor de una sustancia desaparece y la densidad tanto del líquido como del vapor son las mismas, por lo que no es posible hacer una distinción clara entre estos estados. El primer estudio sistemático de un gas en su trayectoria para adquirir el estado líquido y viceversa, fue desarrollado por el físico escocés Thomas Andrews en 1869 al experimentar con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante la transición entre las fases líquido/vapor al variar la temperatura. Optó por el  $\text{CO}_2$  debido a su fácil accesibilidad y al hecho de que se licua a presiones relativamente bajas (Bonilla, 2005). Andrews observó que al aumentar la temperatura, la fase líquida se expande y la fase gas aumenta su densidad debido al incremento de la presión; una vez más al llegar a cierta temperatura la densidad de ambas fases es la misma, anulando la distinción entre líquido y vapor; esta condición fue denominada por Andrews como *Punto crítico* y en consecuencia, la temperatura, la presión de vapor saturado y el volumen molar correspondientes a este punto son llamados *temperatura crítica* ( $T_c$ ), *presión crítica* ( $P_c$ ) y *volumen crítico* ( $\bar{V}_c$ ). Ya que los valores que estas propiedades son constantes y característicos para cada sustancia, se denominan

*constantes críticas*. Van der Waals adoptó la terminología de Andrews (Levelt, 2002, pp. 14-15) y comparó los resultados experimentales de Andrews con los obtenidos mediante su ecuación, dando como resultado datos cercanos entre sí.

La ecuación (3) de 2 parámetros ( $a$ ,  $b$ ) fue la primera en su tipo capaz de explicar tanto el estado crítico como la continuidad de estados, además de que describe los experimentos de Andrews de forma precisa (Marron, 1969, pp. 46-55). Considerando lo anterior se pueden determinar las constantes críticas en términos de  $a$  y  $b$  a partir de la primera y segunda derivada en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_c} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (7)$$

Las cuales evaluadas en el punto crítico, adquieren la siguiente representación:

$$\left(\frac{\partial P_c}{\partial \bar{V}_c}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} - \frac{2a}{\bar{V}_c^3} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P_c}{\partial \bar{V}_c^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} \quad (9)$$

El cociente de las ecuaciones (8) y (9) es:

$$\frac{\bar{V}_c - b}{2} = \frac{2\bar{V}_c}{6} \quad (10)$$

Con lo cual se logra identificar la constante  $b$  con el volumen crítico. De esta forma el carácter empírico de la constante  $b$  desaparece y resulta identificada con una de las propiedades críticas de una sustancia dada. De lo anterior se obtiene la relación del volumen crítico con la constante  $b$ :

$$\bar{V}_c = 3b \quad (11)$$

Que resulta ser la primera relación simple entre una de las constantes críticas y las constantes de van der Waals. Así ocurre con la constante  $a$  en términos de  $V_c$  y  $P_c$  al sustituir la ecuación (11), ya sea en la ecuación (8) o en la (9), se obtiene la relación para la temperatura crítica:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (12)$$

Si se sustituye la relación de  $T_c$  (ecuación [12]) en la ecuación de estado de van der Waals (ecuación [3]) se obtiene la relación para la presión crítica de la forma:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13)$$

La ecuación (13) en función de la constante  $a$  es la siguiente expresión:

$$a = 3P_c\bar{V}_c^2 \quad (14)$$

A partir de esta representación, la ecuación (3) en el punto crítico como:

$$P_c = \frac{RT_c}{2b} - \frac{3RT_cb}{8\bar{V}_c^2} \quad (15)$$

Lo que hace fácil afirmar que el volumen de repulsión o presión interna dentro de las moléculas será responsable de las fuerzas de cohesión.

La ecuación fundamental de la termodinámica que reúne la primera y segunda ley de la termodinámica:

$$P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (16)$$

Acoplada con la ecuación de van der Waals:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{TR}{(V-b)} \quad (17)$$

Donde la diferencial de energía con respecto al volumen es la energía absorbida por un sistema en expansión que mantiene la temperatura constante. La medida de la cohesión o «presión interna» del sistema se representa en el término del lado izquierdo de la ecuación (17), igualmente en la ecuación (16) la diferencial de la presión con respecto a la temperatura es la relación con que la presión aumenta con la temperatura al mantener el volumen constante, también expresado en el término del lado derecho de la ecuación (17). Cuando el sistema es un líquido o un gas, la energía se absorbe aumentando la distancia entre las moléculas. Así, al comparar las ecuaciones (16 y 17) los miembros del lado derecho de la ecuación (17) representa la *presión térmica*, o presión repulsiva. Mientras los términos del lado izquierdo son las fuerzas que se oponen a dicha expansión, conocidas como *presión externa* ( $P$ ) más la *presión de atracción* o *presión interna* (Hildebrand, 1963, pp. 50-53).

## El factor de compresibilidad de van der Waals

El factor de compresibilidad ( $Z$ ) se define como la razón entre el volumen molar de un gas real y el correspondiente volumen de un gas ideal, de modo que para medir la desviación de la idealidad en el comportamiento de un gas real, se define al *factor de compresibilidad* o *factor de compresión* de un gas como una función que depende de la presión, del volumen y la temperatura, de la siguiente manera:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (18)$$

La ecuación (18) en un gas ideal  $Z$  es igual a uno a todas las temperaturas y presiones (Levine, 2004, pp. 278-279). El factor de compresibilidad representa la cercanía con el modelo ideal y se utiliza para comparar el comportamiento de un gas real con respecto al establecido por la ecuación de los gases ideales. Dependiendo de la presión los valores de  $Z$  pueden ser menores o mayores a uno. Si la presión es baja dominan las fuerzas intermoleculares atractivas, las cuales reducen el volumen con respecto al del gas ideal y  $Z$  será menor que uno. A presiones altas dominan las fuerzas repulsivas, las cuales expanden el gas con respecto al gas ideal y  $Z$  resulta ser mayor que uno. Van der Waals utilizó el factor de compresibilidad evaluado en el punto crítico ( $Z_c$ ) como una forma de validar la teoría de los estados correspondientes.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (19)$$

Así predijo que  $Z_c$  estaría alrededor de tres octavos (0.37), aunque posteriormente se demostró que para los

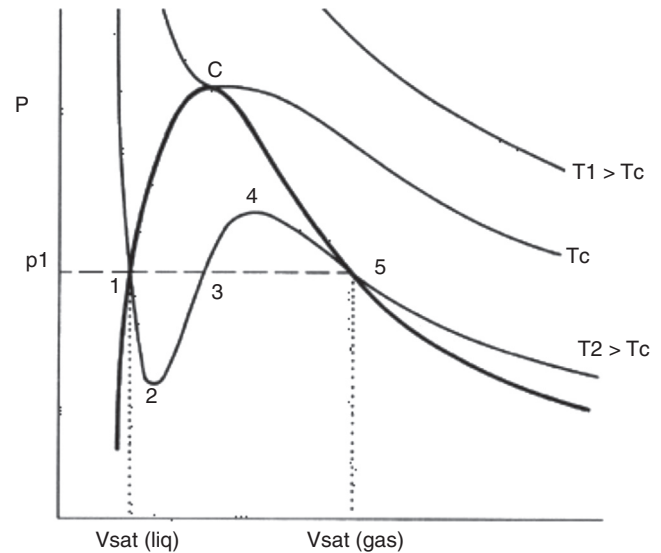


Figura 1 Isothermas de Andrews, Boyle y van der Waals.

gases nobles este factor es cercano a 0.29, para los isótopos de helio es mayor a 0.30, para la serie de los n-alcanos  $Z_c$  disminuye de 0.29 (metano) a 0.26 (a partir del hexano) como se observa en las tablas 1 y 2 (Levelt, 2002, p. 36).

Los resultados de van der Waals para verificar el *principio de los estados correspondientes*, a partir del coeficiente de compresibilidad (tabla 1 y tabla 2) son poco convincentes. De hecho, en su lectura de agradecimiento por el premio Nobel, van der Waals lamentó que este principio tuviese solo una validez aproximada. Sin embargo, esta aproximación de  $Z_c$  como ejemplo de introducción a la teoría de los estados correspondientes, permite describir las propiedades de los fluidos al conocer solo sus parámetros críticos.

## La isoterma de van der Waals

Una de las implicaciones más importantes de la ecuación de van der Waals es la conexión racional entre los estados líquido y gaseoso (Hildebrand, 1963, p. 52). Este éxito se muestra en la figura 1. Por arriba de la temperatura crítica, las isothermas de van der Waals se comportan tal y como las describió Andrews a partir de sus experimentos. Las isothermas *super-críticas*, que es como se denominan, son aún más planas que las de Boyle para el gas ideal. En el punto crítico la isoterma presenta un punto horizontal de inflexión. Pero, por debajo del punto crítico, la isoterma de van der Waals se comporta como una curva sin discontinuidades en la pendiente de manera que los estados meta estables pueden ser incluidos (fig. 1).

Al analizar la figura 1 se observa que en la isoterma descrita por la ecuación de van der Waals (en la que ubicamos los puntos del 1 al 5 por debajo de las condiciones críticas), siempre que se realice un corte a la presión  $p^1$  existirán un máximo y un mínimo que van del punto 1 al 5. La curva descrita en estos puntos recibe el nombre de *curva de coe-*

Tabla 1 Zc en los gases nobles

Gases nobles					
Compuesto	Fórmula	Tc K	Pc MPa	Vc cm <sup>3</sup> /mol	Zc
Helio	He	5.19	0.227	57	0.30
Argón	Ar	150.87	4.898	75	0.29
Kriptón	Kr	209.41	5.51	91	0.29
Xenón	Xe	289.77	5.841	118	0.29

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

Tabla 2 Zc en los alcanos

Alcanos					
Compuesto	N.º C	Tc K	Pc MPa	Vc cm <sup>3</sup> /mol	Zc
Metano	1	190.56	4.599	98.60	0.29
Etano	2	305.32	4.872	145.5	0.28
Propano	3	369.83	4.248	200	0.28
Butano	4	425.12	3.796	255	0.27
Hexano	6	507.6	3.025	368	0.26
Octano	8	568.7	2.49	492	0.26
Decano	10	617.7	2.11	624	0.26

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

xistencia. En condiciones de equilibrio termodinámico<sup>3</sup> el área bajo la curva conformada por los puntos 3, 4, 5 debe ser igual a la de la curva formada por los puntos 1, 2, 3 por debajo de  $p^1$ . Con esto se demuestra gráficamente que cuando la isoterma avanza de un lado a otro dentro del ciclo, independientemente de que se pase de líquido a vapor o viceversa, el trabajo ganado o perdido es cero. Lo que queda descrito por la ecuación:

$$T \oint dS = \oint dU + \oint pdV \quad (20)$$

Donde:

$$\oint dS = 0 \quad (21)$$

$$\oint dU = 0 \quad (22)$$

y, por lo tanto:

$$\oint pdV = 0 \quad (23)$$

Lo cual conduce a la igualdad de las áreas. Este comportamiento solo es observable en la forma teórica de la ecuación (3) puesto que se trata de una ecuación cúbica, ya que experimentalmente la isoterma arroja un comportamiento lineal entre los puntos 1 y 5. En la trayectoria del

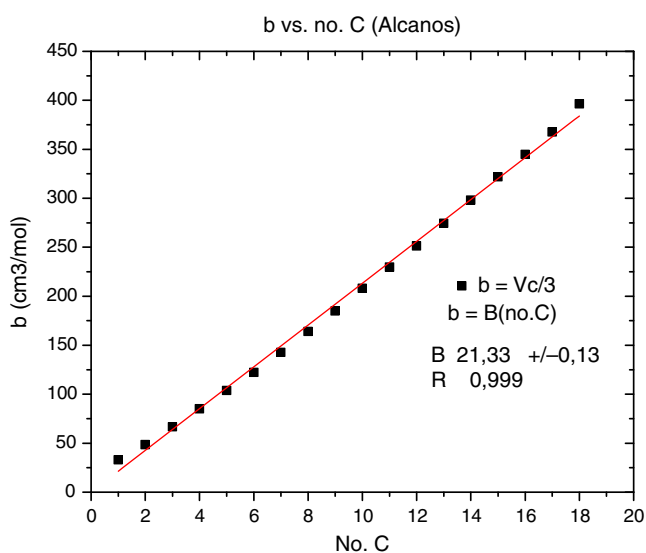
punto 2 al 4 de la figura 1 se encuentra la curva espinodal que corresponde a una zona de transición inestable ya que su pendiente es positiva.

### Periodicidad de la ecuación de van der Waals para las constantes $a$ y $b$

Una vez aclarado el origen de la ecuación (3) se puede analizar la periodicidad que presenta. Usando las constantes críticas en una familia de compuestos se aprecia, un comportamiento lineal cuya pendiente describe la contribución energética asociada a cada grupo CH<sub>2</sub>, mientras que su ordenada indica la familia a la que nos referimos. Con el propósito de obtener un resultado como el descrito en el párrafo anterior se procedió a comparar las constantes críticas de diferentes sustancias que representan a las familias de los alcanos y los n-alcoholes.

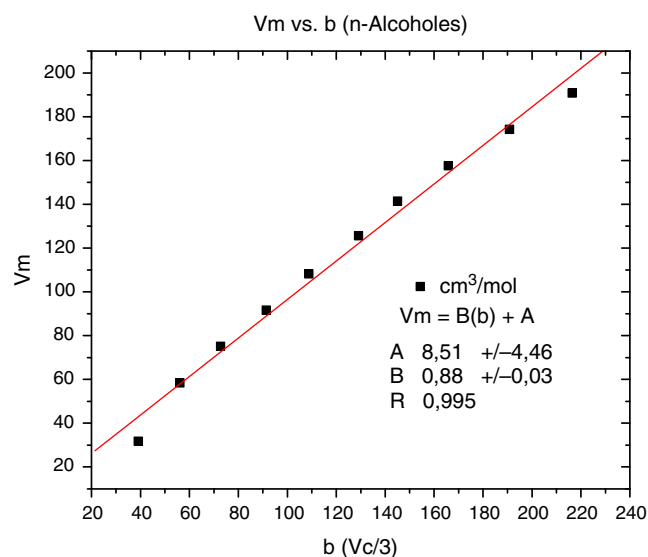
Aquí, trabajando a una temperatura constante de 297.15 °K la constante  $b$  obtenida mediante la ecuación (8), que representa la interacción por el tamaño de las moléculas, presenta un comportamiento lineal de acuerdo con lo esperado. Cabe mencionar que el metano presenta propiedades que rompen con la linealidad esperada. Como señalan Jackson y Gubbins en su trabajo sobre familias de alcanos, la presión y la temperatura críticas para el metano son menores que para el etano, alterando la tendencia descendente de la presión crítica y la ascendente de la temperatura crítica conforme aumenta el número de carbonos para la familia de los n-alcanos. Este comportamiento disímil del metano se puede atribuir al hecho de que la diferencia entre los puntos críticos del etano y el metano es mayor

<sup>3</sup> El equilibrio termodinámico se presenta cuando existe igualdad entre las variables intensivas (presión, temperatura y potencial químico) tanto en la fase líquida como en la fase vapor del fluido.



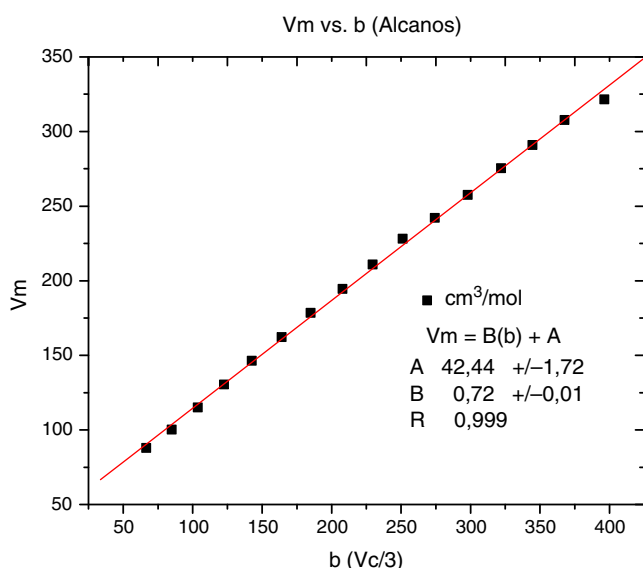
**Figura 2** Constante  $b$  contra el número de carbonos en la familia de los alcanos.

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).



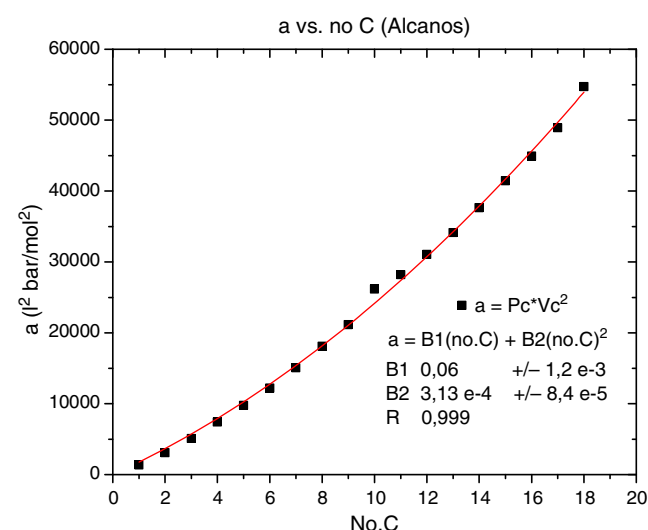
**Figura 4** Volumen molar contra la constante  $b$  en la familia de los alcoholes

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).



**Figura 3** Volumen molar contra la constante  $b$  en la familia de los alcanos.

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).



**Figura 5** Constante  $a$  contra el número de carbonos en la familia de los alcanos

Fuente: datos obtenidos del CRC (Lide David, 2007).

que la que hay entre cualquier otro par consecutivo de alcanos. Sin embargo, el comportamiento del volumen crítico no presenta esa variación (Jackson y Gubbins, 1989).

Según se aprecia a continuación (fig. 2) existe una relación periódica con respecto al efecto de repulsión entre las moléculas. Al tener mayor tamaño, mayores son las fuerzas de repulsión.

De igual forma, continuando en la misma temperatura que en el caso anterior, al comparar la constante  $b$  con el volumen molar ( $V_m$ ) experimental, a 297.15 °K, de diferentes alcanos se obtiene una relación lineal entre valores teóricos y experimentales (figs. 3 y 4).

Una vez más a una temperatura constante de 297.15 °K la ecuación (14) corresponde a un polinomio de segundo grado,

la no linealidad es debido a las fuerzas de dispersión de London<sup>4</sup> que actúan sobre la sustancia (fig. 5) por lo que adquiere la representación de la gráfica.

La constante  $a$  es proporcional a la energía de vaporización del líquido y describe la influencia de las fuerzas intermoleculares (fuerzas de atracción entre las moléculas) del fluido; son las así llamadas fuerzas de van der Waals.

<sup>4</sup> Las fuerzas de dispersión de London, descubiertas por Fritz London en 1930, establecen que en moléculas no polares tienen la capacidad de crear dipolos instantáneos; dipolos que son directamente proporcionales al tamaño de la molécula.

**Tabla 3** Exponente crítico de van der Waals contra el exponente crítico experimental para diferentes compuestos orgánicos

Compuesto	Fórmula	A	T <sub>c</sub> (°K)	N.º	n (vderw)
Bromuro de metilo	CH <sub>3</sub> Br	83.795	467	1.2222	1.2222
Metil mercaptano	CH <sub>4</sub> S	81.867	468.95	1.2261	
Etilen glicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	106.491	645	1.2222	
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	65.93	508.31	1.2222	
2-pentanona	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	61.823	561.08	1.2222	
Ciclooctano	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	62.374	647.2	1.2222	

Fuente: datos obtenidos del Chemical Properties Handbook, 2007.

## Tensión superficial de van der Waals

La *tensión superficial* ( $\sigma$ ) es el trabajo necesario para transportar moléculas hacia la superficie de un líquido. A mayores interacciones intermoleculares del líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas del seno del líquido a la superficie, por lo que el valor de  $\sigma$  también es mayor. De ahí que la tensión superficial tenga unidades de trabajo (o energía) por unidades de área (Levine, 2004, pp. 469-470) y sea también un parámetro cohesivo de las fuerzas intermoleculares.

Cuando la temperatura de un líquido en equilibrio con su vapor aumenta, las 2 fases se tornan más parecidas entre sí hasta que en  $T_c$  la diferencia desaparece y  $\sigma$  debe ser cero. Van der Waals reprodujo el comportamiento de la tensión superficial como función de la temperatura  $\sigma(T)$  mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = A \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (24)$$

Donde  $A$  es una constante experimental para cada sustancia,  $T$  es la temperatura absoluta,  $T_c$  es la temperatura crítica de cada sustancia y  $n$  es el exponente crítico para la tensión superficial que corresponde a once novenos (1.222); vigente con los trabajos de mejor calidad a la fecha. Para estimar la precisión del exponente, se compararon los resultados de van der Waals con resultados experimentales sobre la tensión superficial de distintas sustancias orgánicas pertenecientes a diferentes familias (tabla 3).

Como se puede observar en la tabla 3, el factor exponencial que propuso es capaz de predecir de manera cercana la tensión superficial real de hidrocarburos de distinto peso, tamaño y familia. Esta tabla es solo un pequeño extracto de una recopilación cercana a 1360 datos donde, de manera

general, la predicción de van der Waals se cumple en la mayoría de los casos (Yaws, 1999, tabla 1305).

## Ley de los diámetros rectilíneos

Van der Waals continuó trabajando con su teoría de los estados correspondientes; en 1880 el francés Louis Paul Cailletet y él reportaron, de manera independiente, experimentos con mezclas de CO<sub>2</sub> y aire (Reid-Acherman, 2010), pero hasta 1886 Cailletet, junto con Mathias, publicaron la Ley de los diámetros rectilíneos a partir del estudio de los principios de los estados correspondientes y sus derivaciones.

La Ley de los diámetros rectilíneos, a la cual van der Waals hizo aportaciones más adelante, establece que: «La media de las densidades de cualquier sustancia en el estado líquido y en el de vapor saturado, a la misma temperatura, es una función lineal de la temperatura» y se representa como:

$$\frac{D_L + D_V}{2} = D_0 - \alpha T \quad (25)$$

Donde  $D_L$  y  $D_V$  son la densidad del líquido y el vapor saturado respectivamente,  $D_0$  es la densidad media,  $T$  es la temperatura en grados Celsius y  $\alpha$  es el coeficiente angular de los diámetros de las diferentes sustancias, el cual debe ser directamente proporcional a su densidad crítica, e inversamente proporcional a la temperatura absoluta crítica de esa sustancia. Por lo que  $\alpha$  se define como:

$$\alpha = \frac{kT_c}{D_c} \quad (26)$$

Donde  $k$  es una constante y  $T_c$  y  $D_c$  son la temperatura y densidad crítica de la sustancia. Con base en este descubrimiento, van der Waals predijo una relación entre la densidad real y la teórica de una sustancia en el punto crítico de ocho tercios o 2.6. Sin embargo, Mayer corrigió esta aproximación

**Tabla 4** Predicción de van der Waals para la Ley del diámetro rectilíneo

Compuesto	Fórmula	D <sub>c</sub> /D <sub>c</sub> ' (vdw)	D <sub>c</sub> /D <sub>c</sub> ' (Mayer)	D <sub>c</sub> /D <sub>c</sub> (exp)
Tetracloruro de carbono	CCl <sub>4</sub>	2.6	3.77	3.674
Hexametileno	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			3.706
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>			3.763
Yodobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I			3.770
Formiato de propilo	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>			3.868

Fuente: datos obtenidos de la tabla «Mathias and the critical density» del artículo *On the Law of Cailletet and Mathias and the Critical Density*.

considerando la relación entre la constante  $b$  de la ecuación de van der Waals y el volumen real ocupado por las moléculas al multiplicar el factor anterior por la raíz de 2, lo que arroja una relación de 3.77 (Young, 1899).

Relación de van der Waals:

$$\left(\frac{Dc}{Dc'}\right) = \frac{3}{8} = 2.6 \quad (27)$$

Relación de Mayer:

$$\left(\frac{Dc}{Dc'}\right) = 3.77 \quad (28)$$

La tabla 4 confirma que la relación propuesta por Mayer en la ecuación (28) es más cercana a los resultados experimentales. Sin embargo, el trabajo de van der Waals inspiró la investigación que condujo a la Ley de los diámetros rectilíneos, y sus aportaciones empíricas establecieron el primer parámetro para investigaciones posteriores.

## Conclusiones

A través de este recorrido histórico, es posible ubicar los antecedentes científicos que dieron lugar al desarrollo de las investigaciones de van der Waals; mismas que, a su vez, fueron enriquecidas y enriquecieron con otras aportaciones científicas de su época, lo cual permitió un desarrollo de la termodinámica con consecuencias históricas y tecnológicas relevantes. La ecuación de van der Waals útil, entre otras virtudes, para la construcción y pronóstico de propiedades termodinámicas de manera clara y objetiva. El legado de van der Waals, además de la famosa ecuación cúbica de estado, ingresa al comportamiento de la tensión superficial en las vecindades del punto crítico y en especial en la teoría de los estados correspondientes.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

## Referencias

- Bonilla, B. y Herrera, J. N. (2005). *Revisando la ecuación de van der Waals*. *Revista Mexicana de Física*, E52(1), 65–77.
- Castellan, G. (1988). *Fisicoquímica*. México: Pearson Educación.
- Denbigh, K. (1971). *The principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge, UK: Cambridge University.
- Hildebrand, J. H. (1963). *An introduction to the molecular kinetic theory*. London: Chapman and Hall LTD.
- Jackson, G. y Gubbins, K. E. (1989). Mixture of associating spherical and chain molecules. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 61(6), 1021–1026.
- Kipnis, A. Ya. (1996). *Van der Waals and Molecular Science*. USA: Oxford University Press.
- Levelt, J. (2002). *How Fluids Unmix. Discoveries by the School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes*. Amsterdam, Netherlands: KNAW.
- Levine, I. (2004). *Fisicoquímica 1*. Barcelona, España: McGraw-Hill.
- Lide David, R. (2007). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.
- Marron, S. H. y Prutton, C. F. (1969). *Principles of Physical Chemistry*. New York, USA: Macmillan.
- MLA style: *J.D. van der Waals-Biography*. Nobelprize.org. Recuperado el 16 de agosto de 2011, de <http://www.nobelprize.org/nobel.prizes/physics/laureates/1910/waals-bio.html>
- Reid-Acherman, S. *The History of the Rectilinear Diameter Law, Quim. Nova*, Vol. 33, N.º 9, 2003-2010, 2010. Recuperado el 11 de abril de 2012, de <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000900033>
- Rowlinson, J. S. (2005). *The Maxwell-Boltzmann distribution*. *Molecular Physics*, 103(1-2).
- Valderrama, José O. (2010). *El legado de van der Waals: su tesis a cien años del Premio Nobel*. La Serena, Chile: Editorial de la Serena.
- Yaws, C. L. (1999). *Chemical Properties Handbook*. In *Chapter 9: Surface Tension*. New York, EE.UU.: Chemical Properties Handbook.
- Young S. On the Law of Caillete and Mathias and the Critical Density, *Proc. Phys. Soc. London* 17 480, 1899. Recuperado el 4 de noviembre de 2011, de <http://iopscience.iop.org/1478-7814/17/1/331>.