



## 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.

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/1184365>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/1184365>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)