

HOMENAJE A JOHANNES D. van der WAALS EN EL CENTENARIO DE SU PREMIO NOBEL DE FÍSICA

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Este año se cumplen cien años de la fecha en que Johannes D. van der Waals recibiera el Premio Nobel de Física por sus estudios sobre el estado físico de gases y líquidos. Fue, sin duda una distinción y un reconocimiento mundial altamente merecido hacia uno de los más grandes pioneros e impulsores de la Fisicoquímica moderna.

1. Breve bosquejo biográfico [1]

Johannes Diderik van der Waals nació en Leiden el 23 de noviembre de 1837. Realizó sus estudios escolares en su ciudad natal y, posteriormente, se recibió de maestro. Entre 1862 y 1865 realizó estudios en la Universidad de Leiden obteniendo su certificación como profesor de matemática y física. En 1866 se trasladó a La Haya, trabajando primero como profesor y siendo designado bien pronto como director de uno de los colegios secundarios de esa ciudad.

Por esa misma época también volvió a retomar su formación universitaria, obteniendo finalmente su doctorado en Leiden en 1873 con un trabajo de tesis titulado *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoestand* (Sobre la continuidad del estado gaseoso y líquido). Ya en este trabajo quedan claramente bosquejados y planteados los problemas centrales a los cuales dedicó casi toda su vida y actividad científica [2], incluyendo la presentación de la famosa ecuación de estado que lleva su nombre, bien conocida por todos los estudiantes de ciencias.

A partir de 1876 se trasladó a Amsterdam, donde fue el primer profesor de Física de la recientemente creada Universidad y a la que permaneció fielmente ligado hasta su retiro, a pesar de la infinidad de convocatorias que recibió de otras instituciones universitarias.

La mayoría de sus trabajos fueron inicialmente publicados en los *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Sciences* y en los *Archives Néerlandaises*, pero muchos de ellos fueron rápidamente traducidos a otros idiomas.

Un segundo descubrimiento importante fue realizado en 1880, año en que publicó la llamada “Ley de estados correspondientes” la que de alguna forma fue la línea directriz que llevó a otros estudios y descubrimientos importantes, entre ellos a la licuefacción del hidrógeno (1898) y del helio (1906). Este último logro, debido a otro científico holandés, H. Kamerlingh-Onnes, le significó también a él la obtención del Premio Nobel de Física en 1913.

En 1890 van der Waals publicó su “Teoría de Soluciones Binarias”, en la que relacionó su ecuación de estado con la segunda Ley de la Termodinámica. Esta y otras ideas importantes dieron luego origen a su *Lehrbuch der Thermodynamik*, escrito en colaboración con su discípulo P. Kohnstamm. A partir de 1893 realizó algunas contribuciones notables sobre la capilaridad y fenómenos relacionados.

Aparte del Premio Nobel, que recibió en 1910, van der Waals recibió en vida muchos otros honores y distinciones. Entre otros, fue incorporado a la Academia Real de Irlanda, a la American Philosophical Society, al Instituto de Francia y a las Academias de Berlín y Bélgica, así como a la Chemical Society de Londres, a la Academia Nacional de Ciencias de USA y a la Academia dei Lincei de Roma, recibiendo asimismo el doctorado honorario de Cambridge.

En 1864 se había casado con Anna Magdalena Smit, matrimonio del cual nacieron tres hijos, dos mujeres y un varón. Este último, Johannes Diderik, jr., llegó a ser profesor de Física en Groningen y posteriormente sucedió a su padre en Ámsterdam.

Van der Waals falleció en Ámsterdam el 8 de marzo de 1923.

2. Obra científica

En la conferencia que dictó en la recepción del Premio Nobel, van der Waals reconoció el fuerte impacto que tuvo sobre sus trabajos el tratado de Rudolf Clausius, publicado en 1857 con el título “*Über die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen*” (Sobre el tipo de movimiento al que llamamos calor) y luego resumió en cuatro puntos sus logros y actividades. Presentó, inicialmente, un breve bosquejo del origen de su ecuación de estado y los argumentos que lo condujeron a formularla, realizando luego una serie de planteos acerca de su propia actitud frente a la misma. Seguidamente, se refirió a la forma en que, durante los últimos años, había tratado de interpretar las discrepancias que persisten entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de la ecuación y finalmente, se refirió a la forma en que trató de explicar el comportamiento de mezclas binarias y ternarias por medio de esa ecuación de estado [3].

Una idea central sumamente importante, ya presentada en su trabajo de Tesis, es que los gases y los líquidos poseen la misma naturaleza y el modelo por él desarrollado permite mostrar como las fases líquida y gaseosa de una sustancia se transforman continuamente una en otra. Y, por otro lado, en la derivación de su ecuación de estado no sólo asume la existencia de moléculas (que era un tema en disputa en la física de ese tiempo) [3] sino que admite su tamaño finito y la existencia de fuerzas atractivas entre ellas. De esta manera fue también uno de los primeros en postular, aunque rudimentariamente, la existencia de fuerzas intermoleculares, fuerzas que ahora habitualmente se llaman *fuerzas de van der Waals*.

2.1. La ecuación de estado de van der Waals

Usualmente se define a un gas ideal como aquél que cumple con las leyes de Boyle ($PV = \text{cte.}$ a una T definida) y Gay-Lussac ($V/T = \text{cte.}$, a una presión definida), aunque también se lo puede describir como un gas para el que se cumple la primera de esas leyes y cuya energía interna es independiente de su volumen a cualquier temperatura, $(\partial E/\partial V)_T = 0$ [4]. En base a estas definiciones se deriva de inmediato la bien conocida ecuación de estado para un mol de gas ideal (1):

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

(donde P es la presión y V el volumen ocupado por el gas a la temperatura absoluta T , y R es la constante molar de los gases, que puede expresarse en diferentes unidades como 0,08205 litro.atm/K.mol, $8,314 \times 10^7$ erg/K.mol o 1,987 cal/K.mol).

Con el objeto de modificar esta ecuación para que sea aplicable a los gases reales, se deberán aplicar algunas correcciones que tengan en cuenta las fuerzas de atracción y repulsión entre

las moléculas. Y, en este sentido la ecuación de estado propuesta por van der Waals constituyó uno de los primeros y más satisfactorios intentos [4,5].

Consideremos una molécula en el interior de una masa homogénea de gas. La misma está rodeada por otras moléculas iguales, distribuidas igualmente en todas direcciones y que, por lo tanto, no ejercerán ninguna fuerza atractiva resultante sobre la molécula considerada. Sin embargo, cuando la misma se vaya aproximando a las paredes del recipiente, la distribución media de las moléculas irá variando y para moléculas próximas a la pared o localizadas sobre ella, el resto de las moléculas ejercerá una fuerza que tienda a impulsarlas hacia el interior. Este efecto tiene como consecuencia una disminución de la presión neta que las moléculas ejercen [4,5]. Es decir la presión será menor que la presión ideal postulada por la teoría cinética de los gases ideales. Por lo tanto, se deberá agregar a la misma un factor de corrección P_c y la presión ideal será $P + P_c$.

La fuerza ejercida sobre una molécula ubicada en la pared o a punto de chocar con ella será proporcional al número total de moléculas que existen en la masa del gas y, por consiguiente, a su densidad (d). Además el número de moléculas que chocan con la pared en un determinado instante de tiempo será también proporcional a la densidad del gas. Esto significa que la fuerza atractiva total relacionada con el término de corrección P_c antes propuesto será proporcional a δ^2 . Por otra parte, y dado que la densidad es proporcional a $1/V$, podemos escribir las siguientes relaciones:

$$P_c \approx \delta^2 \approx 1/V^2 \quad (2)$$

$$\text{y } P + P_c = P + a/V^2 \quad (3)$$

donde a es una constante de proporcionalidad. Por lo tanto el término a/V^2 es una medida de la fuerza atractiva entre las moléculas y suele denominarse presión interna o presión de cohesión.

Por otra parte, como se dijo antes, van der Waals propuso también la idea que las moléculas poseen un tamaño finito lo que genera como consecuencia inmediata que el volumen efectivo que el gas ocupa será menor a V . Por lo tanto, para obtener el volumen ideal se deberá restar al volumen medido un término de corrección b :

$$V = V - b \quad (4)$$

El término b se llama habitualmente covolumen y van der Waals sugirió que el mismo es igual a cuatro veces el volumen real de las moléculas [3], situación que es fácilmente demostrable por un cálculo geométrico sencillo [5].

En base a todas estas consideraciones la ec. (1) puede reformularse para ser aplicada a los gases reales, llegándose entonces a la bien conocida ecuación de van der Waals (5):

$$(P + a/V^2) (V-b) = RT \quad (5)$$

A muy bajas presiones cuando V es muy grande, se pueden despreciar los dos factores de corrección a y b , ya que el término a/V^2 será muy pequeño y b será solamente una fracción despreciable de V y por lo tanto la ec. (5) vuelve a reducirse a la ec. (1). O sea, bajo estas condiciones el gas vuelve a comportarse como un gas ideal.

Las constantes a y b de la ec. (5) pueden ser determinadas experimentalmente, generalmente a partir de las constantes críticas de los gases considerados [5]. En realidad ya van der Waals mismo había dejado claramente establecido el hecho de que tanto a como b no

son, estrictamente valores constantes, ya que tienen una cierta dependencia de la temperatura [3], lo que demuestra que su ecuación no es realmente una solución exacta para el tratamiento de los gases reales en cualquier situación práctica real. No obstante, y también en comparación con otras ecuaciones de estado similares, los representa en forma bastante satisfactoria cuando los apartamientos de la idealidad no son demasiado marcados [5].

2.2. La ley de los estados correspondientes

A una determinada temperatura todo líquido se encuentra en equilibrio con su vapor y a la presión de equilibrio la denominamos *presión de vapor del líquido* a esa temperatura. El líquido es más denso que el vapor y si mantenemos ambas fases en equilibrio en un tubo transparente, veremos un menisco entre ambas fases. Al aumentar la temperatura, disminuye la densidad del líquido, mientras que la del vapor aumenta. Paulatinamente alcanzaremos una temperatura en la que la densidad de ambas fases será la misma y el menisco entre ellas habrá desaparecido. Por encima de esa temperatura ya no podemos diferenciar el gas del líquido. La temperatura a la cual desaparece el menisco se llama *temperatura crítica* (T_c) de la sustancia. A la presión de vapor existente a esa T_c se la denomina *presión crítica* (P_c). Finalmente, al volumen que un mol de sustancia ocupa en condiciones críticas se lo llama *volumen crítico* (V_c).

Las relaciones de los datos de una medición (P,V,T) con respecto a los valores críticos se denominan *valores reducidos*: presión reducida, volumen reducido y temperatura reducida y son, por esta definición:

$$P_r = P/P_c \quad V_r = V/V_c \quad T_r = T/T_c \quad (6)$$

En 1880 van der Waals demostró que, en buena aproximación, todos los gases obedecen a la misma ecuación de estado si en lugar de las variables habituales (P,V y T) se utilizan los pertinentes valores reducidos, definidos según la ec. (6) lo que significa que $V_r = f(P_r, T_r)$ o sea cuando dos gases presentan valores similares para dos de las variables reducidas también poseerán valores muy próximos para la tercera. A esta regla se la denomina, siguiendo a van der Waals, "*Ley de los estados correspondientes*" [5].

Esto significa que, si esta "Ley" fuera estrictamente válida, la relación crítica $P_r V_r / R T_c$ tendría el mismo valor para todos los gases, hecho que no se verifica en la práctica, aunque no obstante un gran número de gases presentan valores que oscilan en un rango relativamente acotado [5].

Dado que en forma cualitativa la ecuación de van der Waals también puede usarse para analizar el comportamiento de los líquidos [4], la ley de los estados correspondientes también puede aplicarse, en forma aproximada, a ellos.

2.3. Fuerzas de van der Waals

En el comienzo de esta sección ya hicimos notar que van der Waals fue uno de los primeros en postular la existencia de algún tipo de interacciones o fuerzas intermoleculares, al analizar las interacciones entre las moléculas de un gas.

Todas las fuerzas entre átomos, iones y moléculas son de naturaleza electrostática y, en última instancia, todas ellas responden a la Ley de Coulomb y además frecuentemente se habla de fuerzas de corto o de largo alcance. Esta diferenciación cualitativa se refiere,

habitualmente, a la potencia de la distancia con la cual esas fuerzas varían. Por otro lado, todas estas fuerzas se pueden representar por gradientes de energía potencial, de la forma $F = -\partial U/\partial r$, aunque usualmente resulta más cómodo hacer cálculos directamente con la energía potencial misma antes que con la fuerza relacionada a ella. De esta manera tendremos energías potenciales que varían entre $U \sim r^{-1}$ (correspondientes a la interacción coulombiana entre iones) y $U \sim r^{-9} - r^{-12}$ (correspondientes a energías de solapamiento que ocurren en ciertos sistemas moleculares).

En la actualidad se definen como *fuerzas de van der Waals* a aquellas interacciones relacionadas con energías potenciales del orden $U \sim r^{-6}$ [5], que incluyen las interacciones dipolo-dipolo, las interacciones entre una molécula con momento dipolar permanente y otra sin momento dipolar y las fuerzas de dispersión que ocurren entre dos moléculas sin momento dipolar (por ejemplo entre dos átomos de gases nobles) [6].

Es interesante de consignar que numerosas propiedades químicas y físicas de muchos elementos y de sus compuestos pueden ser claramente relacionadas a la presencia de interacciones de este tipo [7]. Así, por ejemplo, la mayoría de los compuestos moleculares derivados de elementos representativos del sistema periódico cristalizan en forma de moléculas discretas unidas por fuerzas de van der Waals y aún en el caso de algunos elementos, como el azufre, donde los anillos S₈ aparecen empaquetados en un retículo cristalino estabilizado por estas fuerzas [7]. Asimismo, las fuerzas de van der Waals juegan un importante papel en la estabilización de redes cristalinas en capas, por ejemplo las de tipo CdI₂ o CdCl₂ [7,8]. Por otra parte, la existencia de estas interacciones también ha permitido definir y usar en el análisis de muchos problemas de interés químico los así llamados *radios de van der Waals*, definidos como la mitad de la distancia que hay entre los núcleos de dos átomos de moléculas vecinas [6,8].

Referencias

- [1] J.D. van der Waals - Biography. <http://nobelprize.org/nobel> (8.Sept.2010).
- [2] D. Montelius, *Award Ceremony Speech, Nobel Prize in Physics-1910*, en: Nobel Lectures. Physics 1901-1921, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [3] J.D. van der Waals, *The Equation of State for Gases and Liquids*, Nobel Lecture, Estocolmo, 1910.
- [4] S. Glastone, "*Tratado de Química Física*", Aguilar, Madrid, 1960.
- [5] W.J. Moore & D.O. Hummel, "*Physikalische Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin, 1973.
- [6] W.W. Porterfield, "*Inorganic Chemistry. A Unified Approach*", 2^{da} Edic., Academic Press, San Diego, 1993.
- [7] D.M.P. Mingos, "*Essential Trends in Inorganic Chemistry*", Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [8] D.M. Adams, "*Inorganic Solids*", Wiley, London, 1974.

Manuscrito presentado y aceptado en octubre de 2010