

VAN DER WAALS - ECUACION VAN DER WAALS -  
 ESTADÍSTICAS - VAN DER WAALS EQUATION STATISTICS - VAN DER

## Análisis estadístico de un corolario numérico de la ecuación de Van Der Waals

por

CIURLIZZA. G., A., Y ARELLANO. F., R.,\*

### RESUMEN

Uno de los corolarios de la ecuación de Van der Waals,<sup>2</sup> resulta ser que el cociente "RTc/PcVc" debe ser una constante igual a 8/3, donde:

R. Constante del gas ideal.

Tc. Temperatura crítica

Pc. Presión crítica.

Vc. Volumen crítico molar.

Medidas experimentales<sup>2,3,4</sup> del cociente mencionado muestran que vale aproximadamente los 8/3, pero que cada gas posee un valor particular de dicho cociente.

Un análisis estadístico efectuado en el presente estudio, mostró que los datos experimentales existentes en la literatura,<sup>2,3,4</sup> del cociente de Van der Waals, pueden ser considerados como una muestra de gran cantidad de gases distribuida normalmente, lo que permitió calcular los intervalos de la varianza y la media del universo.

### ABSTRACT

One of the corollaries of the equation of Van der Waals<sup>2</sup> results to be that the quotient "RTc/PcVc" would be a constant equal 8/3, where:

R. Constant ideal gas.

Tc. Critique temperature.

Pc. Critique pressure.

\* Sección de graduados de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN. MEXICO DE MEXICO

Vc. Critique molar volume.

Experimental measures<sup>2,3,4</sup> of the quotient mentioned show that cost approximately 8/3, but each gas possess a particular value of this quotient.

An statistic analysis effected in the present invigation showed that the experimental data existent in the literature,<sup>2,3,4</sup> of the quotient of Van der Waals, can be considered as a sample of great amount of gases normaly distributed, it permit calculate the intervals of the variation and the measure of the universe.

### I. Antecedentes bibliográficos

En la mayoría de los textos de Físico-Química general,<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> se encuentran ampliamente explicados, los antecedentes bibliográficos correspondientes al presente estudio y por ello, en esta parte I, se enfatizan únicamente los puntos relevantes, que existen en los textos antes citados, dichos puntos de interés son los siguientes:

Los primeros autores que estudiaron formalmente el comportamiento Físico-Químico de los gases, fueron Roberto Boyle en 1662 y Charles en 1787, estos autores postularon leyes de proporcionalidad; entre la presión, temperatura y el volumen de los gases; las observaciones de los autores antes mencionados, produjeron como conclusión obvia, la forma funcional llamada ecuación del gas ideal. Posteriormente en 1873, Van der Waals, observó que la ecuación del gas ideal, no predecía exactamente el comportamiento

de los gases en el laboratorio y elaboró un modelo matemático que se adapta mejor que la ecuación del gas ideal, en la descripción del comportamiento experimental de los gases.

Las necesidades de precisión en la actualidad, han provocado que la ecuación de Van der Waals pase a ser un modelo de tipo cualitativo, aunque ha sido postulado<sup>8</sup> por profesionales de la Físico-Química, que dicha forma funcional es la que presenta la mejor explicación de los fenómenos que se observan en gases y vapores.

Existen además otras ecuaciones que pretenden describir el comportamiento de los gases, como la de Berthelot, la de Kamerlingh y Onnes, la de Beattie-Bridgeman, la del factor de compresibilidad de Hougen y Watson, etcétera.

De lo explicado en los párrafos anteriores, se puede establecer que el comportamiento de los gases, no ha logrado ser descrito por ninguna forma funcional, de una manera absolutamente satisfactoria y por ello, se poseen muchas correlaciones matemáticas, que pretenden efectuar la descripción antes mencionada.

## II. Aspectos fisicoquímicos

Van der Waals<sup>2</sup> propone, que para describir el comportamiento Físico-Químico de una mol de gas, conviene emplear la siguiente forma funcional:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R T \quad (1)$$

Donde:

*P*. Presión.

*V*. Volumen de la mol de gas.

*T*. Temperatura absoluta.

*R*. Constante del estado gaseoso.

*a* y *b*. Constantes de Van der Waals.

Al graficar la ecuación de Van der Waals,<sup>2</sup>

se obtiene una representación carteciana ampliamente apegada a la realidad física, que se presenta en la figura 1; en ella puede observarse, que la única isoterma que posee un punto de inflexión horizontal, es aquella correspondiente a la temperatura crítica, la cual indica; desde el punto de vista del cálculo diferencial, que la temperatura, la presión y el volumen críticos, pueden ser evaluados obteniendo la primera y segunda derivada, e igualando ambas a cero, como debe hacerse para la determinación de un punto de inflexión horizontal.

Para efectuar lo estipulado en el párrafo anterior, deberá despejarse la presión, a partir de la ecuación (1); obteniéndose:

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

Derivando dos veces la ecuación (2), con respecto al volumen, e igualando ambas derivadas a cero, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{R T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{2 R T}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad (4)$$

Haciendo simultáneas las ecuaciones (3) y (4), resultará el volumen crítico "*V<sub>c</sub>*"; como:

$$V_c = 3 b \quad (5)$$

Para determinar la temperatura crítica "*T<sub>c</sub>*" basta substituir (5) en (3) obteniéndose:

$$T_c = \frac{8 a}{27 R b} \quad (6)$$

El cálculo de la presión crítica "*P<sub>c</sub>*", se efectúa substituyendo (5) y (6) en (2), obteniéndose la siguiente expresión:

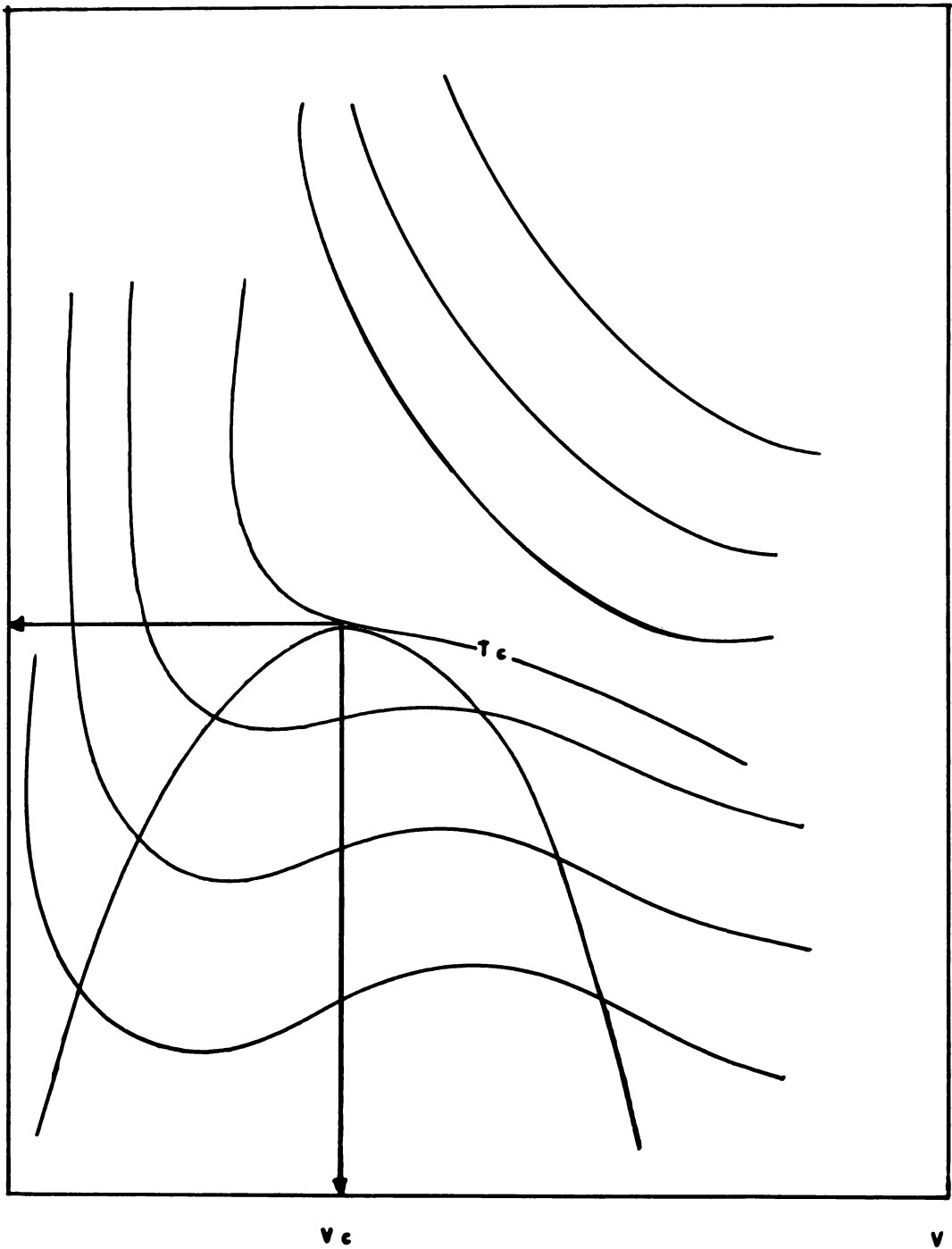


Figura 1. Resultado gráfico al que da origen, el modelo matemático Físico-Químico de Van der Waals<sup>9</sup>. P.—Presión; V.—Volumen; T.—Temperatura;  $T_c$ .—Temperatura crítica;  $V_c$ .—Volumen crítico;  $P_c$ .—Presión crítica.

$$P_c = \frac{a}{27 R b} \quad (7)$$

Las ecuaciones (5), (6) y (7), permiten determinar el valor teórico del cociente "RTc/PcVc"; por simple substitución algebraica de dichas ecuaciones en el cociente en cuestión. Al llevar a efecto la substitución algebraica mencionada en el párrafo anterior, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{R T c}{P_c V c} = \frac{8}{3} \quad (8)$$

La ecuación (8), indica que si los gases obedecieron rigurosamente la ecuación de Van der Waals,<sup>2</sup> todos ellos poseerían un cociente "RTc/PcVc"; de valor numérico igual a 8/3, pero las mediciones experimentales muestran, que cada gas; presenta un valor particular del cociente en discusión y que todos los valores experimentales del cociente antes mencionado, se alejan algo del valor 8/3 que presenta como postulado teórico la ecuación (8).

Debido a la discrepancia postulada en el párrafo anterior, se decidió en el presente estudio, efectuar el análisis estadístico, sobre los valores experimentales del cociente "RTc/PcVc", con objeto de determinar el intervalo de máxima probabilidad, de dicho cociente para un determinado gas problema.

### III. Técnicas matemáticas empleadas

Con objeto de llevar a efecto el análisis estadístico, postulado en el capítulo anterior, del presente estudio, se recurrió a los siguientes teoremas matemáticos<sup>9</sup> e inecuaciones:

1o. Teorema.<sup>9</sup> En el caso de un universo normal, el cociente varianza de la muestra, entre varianza del universo resulta siempre distribuido según el estadístico qui-cuadrada.

El teorema anterior permite postular la siguiente inecuación:

$$P_l (g_0 1_0) < \frac{S^2}{\sigma^2} < P_{l+c} (g_0 1_0) \quad (9)$$

Donde:

S<sup>2</sup>. Varianza de la muestra.

σ<sup>2</sup>. Varianza del universo.

g<sub>0</sub> 1<sub>0</sub>. Grados de libertad. (número de observaciones menos uno)

P<sub>l</sub> (g<sub>0</sub> 1<sub>0</sub>). Percentil inicial de qui-cuadrada. (parámetro tabulado)

P<sub>l+c</sub> (g<sub>0</sub> 1<sub>0</sub>). Percentil final de qui-cuadrada. (parámetro tabulado)

C. Confianza.

Mediante simples transformaciones algebraicas se obtiene a partir de la inecuación (9) la siguiente inecuación:

$$\frac{S}{\sqrt{P_{l+c} (g_0 1_0)}} < \sigma < \frac{S}{\sqrt{P_l (g_0 1_0)}} \quad (10)$$

La inecuación (10), constituye la forma de fijar los límites de la varianza del universo, con una confianza "C"; siempre que el histograma obtenido mediante un muestreo aleatorio, señale una tendencia normal franca.

2o. Teorema.<sup>9</sup> Los promedios de todo universo están siempre distribuidos en forma normal.

3o. Teorema.<sup>9</sup> La varianza del universo de los promedios de un primer universo es igual; a la varianza de este último entre su número de datos.

4o. Teorema.<sup>9</sup> En el universo normal, la diferencia entre el promedio del universo y una observación, es igual al estadístico normal "Z<sub>1-a</sub>" por la desviación estándar del universo.

La conjunción de los teoremas segundo, tercero y cuarto resulta ser la siguiente inecuación:

$$X - \frac{Z_{1-a} \sigma}{\sqrt{N}} < \mu < X + \frac{Z_{1-a} \sigma}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

Donde:

X. Promedio de la muestra.

Z<sub>1-a</sub>. Estadístico normal. (parámetro tabulado)

- $\alpha$ . Error aceptado en el cálculo.  
 N. Número de datos de la muestra.  
 $\mu$ . Promedio del universo.  
 $\sigma$ . Desviación estándar del universo.

La inecuación (11) sirve para acotar entre límites, el promedio de un universo determinado, utilizando una confianza estadística de "1 —  $\alpha$ ".

#### IV. Resultados experimentales analizados

Valores experimentales del cociente de

Van der Waals,<sup>2</sup> " $RT_c/P_cV_c$ ", aparecen prácticamente en todos los libros de texto sobre Físico-Química general y por ello, en el presente estudio se seleccionaron como datos numéricos experimentales, los valores del cociente antes mencionado que están contenidos en tres obras clásicas.<sup>2,3,4</sup>

Los datos experimentales del cociente de Van der Waals,<sup>2</sup> analizados en este trabajo, están contenidos en la tabla I y constituyen la base experimental del presente estudio.

| GAS             | RT <sub>c</sub> /P <sub>c</sub> V <sub>c</sub> | GAS                             | RT <sub>c</sub> /P <sub>c</sub> V <sub>c</sub> | GAS                              | RT <sub>c</sub> /P <sub>c</sub> V <sub>c</sub> |
|-----------------|--|---------------------------------|--|----------------------------------|--|
| He              | 3.33   | Hg                              | 3.40   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>    | 3.63   |
| H <sub>2</sub>  | 3.29   | SO <sub>8</sub>                 | 3.83   | nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 3.95   |
| Ne              | 3.37   | Kr                              | 3.45   | CCl <sub>4</sub>                 | 3.68   |
| A               | 3.43   | Ar                              | 3.42   | H <sub>2</sub> O                 | 4.31   |
| Xe              | 3.41   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | 3.74   | NH <sub>3</sub>                  | 4.11   |
| N <sub>2</sub>  | 3.42   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | 3.70   | CH <sub>3</sub> OH               | 4.54   |
| O <sub>2</sub>  | 3.42   | iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 3.62   | CH <sub>3</sub> Cl               | 3.50   |
| CH <sub>4</sub> | 3.44   | nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 3.89   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl | 3.71   |
| CO <sub>2</sub> | 3.65   | nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | 3.84   | HCl                              | 3.75   |
| CO              | 3.54   | nC <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | 3.86   | CH <sub>3</sub> COOH             | 4.99   |
| NO              | 3.97   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | 3.77   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 4.02   |
| Cl <sub>2</sub> | 3.64   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  | 3.57   |                                  |  |
| SO <sub>2</sub> | 3.65   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 3.65   |                                  |  |

Tabla I. Datos experimentales del cociente de Van der Waals,<sup>2</sup> " $RT_c/P_cV_c$ ", utilizados en el presente estudio, para realizar un análisis estadístico sobre ellos. P<sub>c</sub>.—Presión crítica. T<sub>c</sub>.—Temperatura absoluta crítica. V<sub>c</sub>.—Volumen crítico. R.—Constante del estado gaseoso.

#### V. Análisis estadístico efectuado

A partir de los datos experimentales, del cociente de Van der Waals,<sup>2</sup> contenidos en la tabla I, se construyó el histograma que presenta la figura 2, resultando evidente que la muestra tomada, está distribuida en forma normal, lo que implica que el universo del que proviene dicha muestra, también está distribuido en forma normal.

El párrafo anterior presenta una evidencia inspectiva, de que el histograma de la muestra en análisis, es normal, sin embargo, en el presente estudio se decidió obtener, dos

elementos de juicio más, que apoyaran la aseveración antes mencionada.

Para llevar a efecto lo estipulado en el párrafo anterior se calculó en este trabajo la moda y la mediana, ésta última fue determinada por el método gráfico;<sup>10</sup> que consiste en portar cartesianamente la frecuencia acumulativa ascendente y la frecuencia acumulativa descendente, contra la media aritmética de las barras histográficas de la figura 2 según lo muestra la figura 3, siendo el estadístico conocido como mediana, el valor de las abscisas en el punto de intersección, de las curvas antes mencionadas.

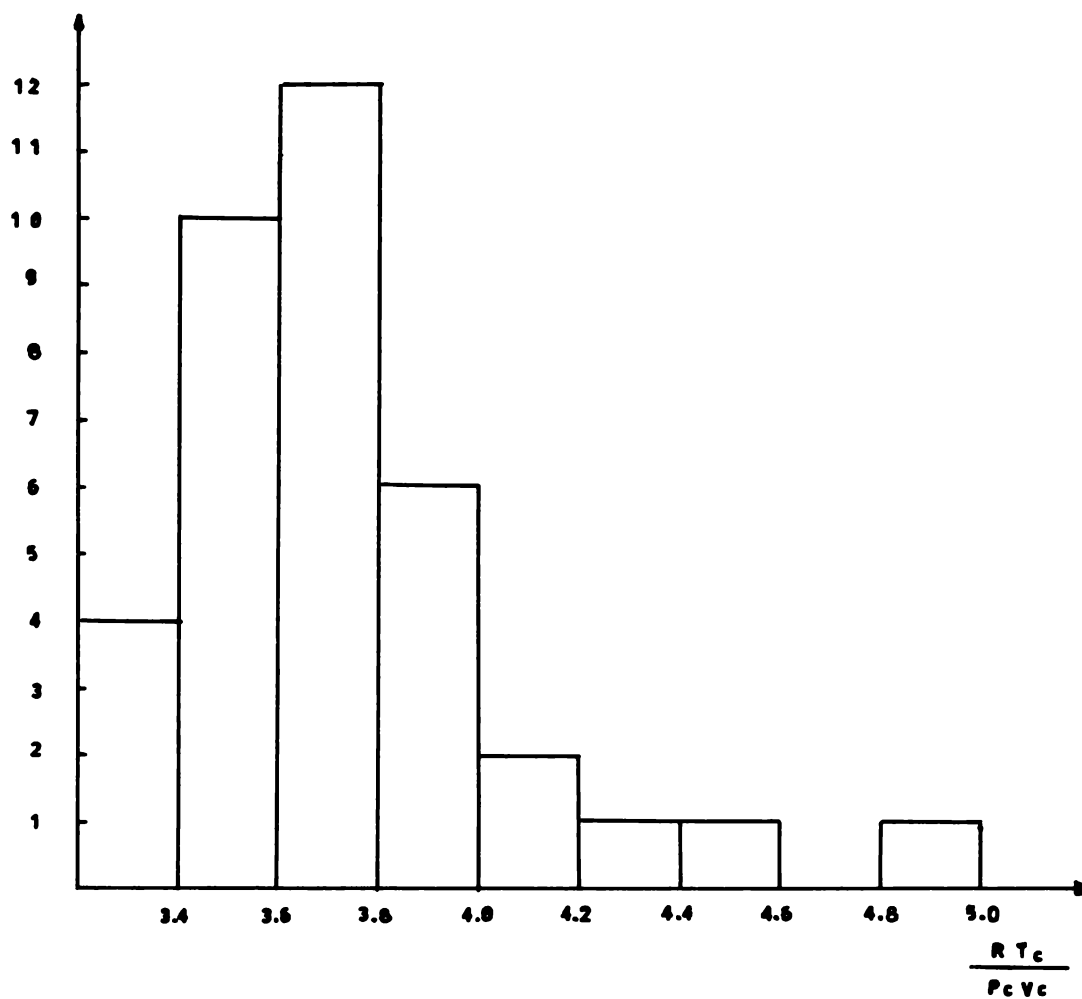


Figura 2. Histograma al cual dan origen, los datos experimentales del cociente de Van der Waals<sup>3</sup> contenidos en 3 obras clásicas de texto<sup>3,4</sup> de Físico-Química general: f.—frecuencia; R.—Constante del estado gaseoso; T<sub>c</sub>.—Temperatura crítica; P<sub>c</sub>.—Presión crítica; V<sub>c</sub>.—Volumen crítico.

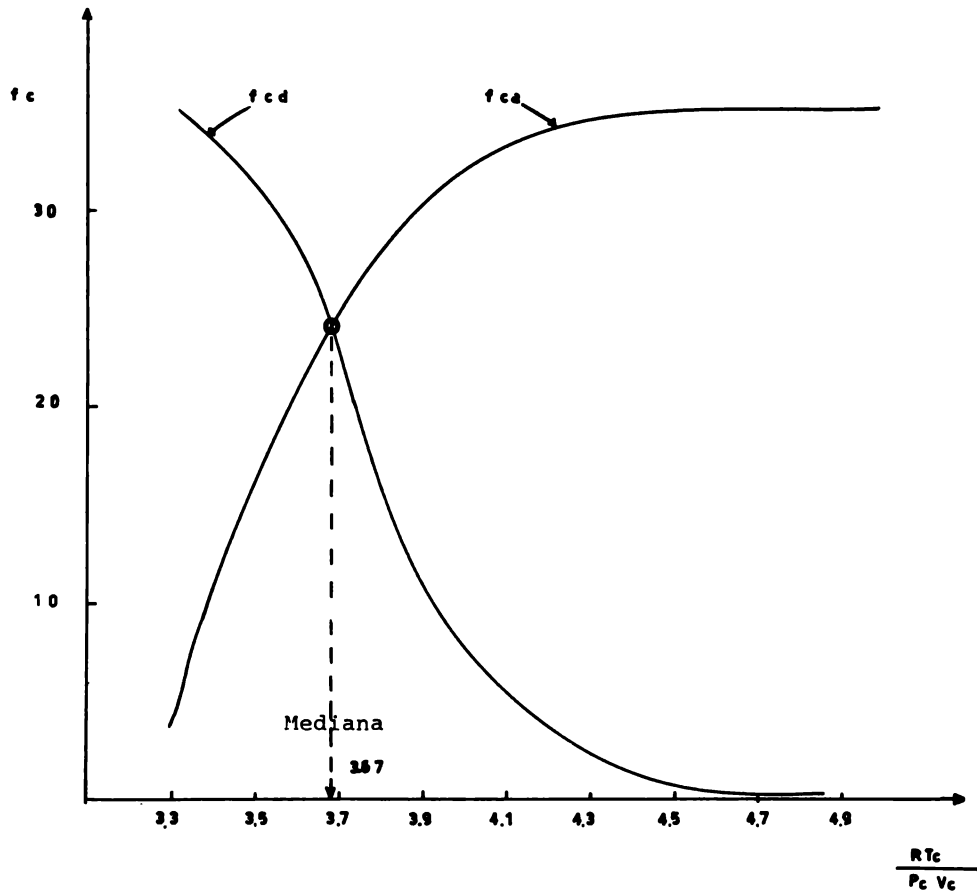


Figura 3. Aplicación del método gráfico para obtener la mediana<sup>10</sup>, a los datos experimentales analizados en el presente estudio. Fc—Frecuencia acumulativa. Fca—Frecuencia acumulativa ascendente. Fcd—Frecuencia acumulativa descendente. R—Constante del gas ideal. Tc—Temperatura absoluta crítica. Presión crítica. Vc—Volumen crítico.

Según lo explicado en el párrafo anterior y lo indicado en la figura 3, la mediana de la muestra en cuestión resultó ser:

$$Me = 3.67 \quad (12)$$

Es común en los textos de estadística, correlacionar media, mediana y moda, por la siguiente ecuación:

$$M - Mo = 3(M - Me) \quad (13)$$

Donde:

*M.* Media (promedio aritmético de las observaciones)

*Mo.* Moda

*Me.* Mediana.

En la muestra analizada en este trabajo, la media resulta ser:

$$M = 3.716 \quad (14)$$

Aplicando los valores numéricos presentados por las ecuaciones (12) y (14), a la ecuación (13), se obtuvo el valor de la moda, para la muestra en estudio, que fue de:

$$Mo = 3.578 \quad (15)$$

La concordancia observada entre los valores de moda, mediana y media, para la muestra analizada en el presente estudio constituyen dos elementos de juicio más, para afirmar que el histograma que presenta la figura 2, es de tipo normal (gaussiano).

Las evidencias expuestas en párrafos anteriores, de que la muestra analizada en el presente estudio, posee características francamente normales, apoya la aplicación de la inecuación (10), para calcular el intervalo de la desviación estándar del universo, del que proviene la muestra tomada. Lo explicado en el párrafo anterior, se llevó a efecto en el presente estudio, obteniéndose los resultados que contiene la tabla II.

| C  | INTERVALO                  |
|----|----------------------------|
| 60 | $0.3199 < \sigma < 0.3904$ |
| 80 | $0.3040 < \sigma < 0.4133$ |
| 90 | $0.2932 < \sigma < 0.4337$ |
| 95 | $0.2835 < \sigma < 0.4530$ |
| 98 | $0.2731 < \sigma < 0.4771$ |

Tabla II. Intervalos de la desviación estándar, del universo de valores del cociente de Van der Waals,<sup>2</sup>  $RTc/PcVc$ , para diversas confianzas estadísticas "C".  $\sigma$ .—Desviación estándar del universo.

Posteriormente a la determinación de los intervalos de la desviación estándar del universo contenidos en la tabla II, se toma la cota más conservadora de ellas para poder calcular la media del universo " $\mu$ " mediante la aplicación de la inecuación (11), los resultados obtenidos al llevar a efecto lo anterior-

mente explicado están contenidos en la tabla III.

| $1 - \alpha$ | INTERVALO               |
|--------------|-------------------------|
| 0.6          | $3.6619 < \mu < 3.7700$ |
| 0.8          | $3.6288 < \mu < 3.8031$ |
| 0.9          | $3.5986 < \mu < 3.8333$ |
| 0.95         | $3.5700 < \mu < 3.8619$ |
| 0.98         | $3.5335 < \mu < 3.8984$ |

Tabla III. Intervalos de la media del universo, de valores del cociente de Van der Waals,<sup>2</sup>  $RTc/PcVc$ , para diversas confianzas estadísticas " $1-\alpha$ ".  $\mu$ .—Media del universo.

A partir de la tabla III puede afirmarse que el universo de los cocientes de Van der Waals<sup>2</sup> del que proviene la muestra tomada posee una media comprendida entre los valores numéricos 3.6 y 3.9, o sea, todo gas que presente un cociente de Van der Waals,<sup>2</sup> no comprendido en el intervalo antes mencionado, resulta anormal en su comportamiento y conviene estudiar el por qué de ese comportamiento anormal, desde el punto de vista de su estructura química, pudiendo ser que dicho gas no pertenezca al universo, al que pertenece la muestra tomada, o bien, sea un individuo de dicho universo, de muy baja probabilidad de aparecer.

#### CONCLUSIONES

1. En el presente estudio se muestra, que el cociente de Van der Waals,<sup>2</sup> " $RTc/PcVc$ ", se distribuye en forma normal, o sea, dando origen a un histograma gaussiano.
2. Un análisis estadístico del histograma mencionado en la conclusión anterior permitió saber que la media del universo de los cocientes de Van der Waals<sup>2</sup> está contenida entre los valores numéricos desde 3.6 hasta 3.9.
3. Por lo estipulado en la conclusión anterior, el presente estudio muestra que la predicción teórica de Van der Waals,<sup>2</sup> de que su cociente debía valer  $8/3$  para



todo gas, está ligeramente alejada de la realidad experimental.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente estudio agradecen a la "Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas" (C.O.F.A.A.) y en especial a la "Dirección de Especialización Docente e Investigación Científica y Tecnológica" (D.E.D.I.C.T.) su apoyo económico sin el cual no hubiera sido posible la elaboración de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Maron., S.H., y Prutton., C.F., "Fundamentos de Físico-Química". Editorial Limusa Wiley. pág. 15 (1968).
2. Getman., F.H., y Daniels., F., "Tratado Moderno de Físico-Química". C.E.C.S.A. págs. 24-27 (1955).
3. Daniels., F., y Alberty., R.A., "Físico-Química". C.E.C.S.A. pág. 35 (1969).
4. Ander., P., and Sonnessa. A.,J. "Principles of Chemistry" Collier-Macmillan. pág. 373 (1968).
5. Glasstone., S., "Tratado de Química-Física". Aguilar. págs. 264-268 (1968).
6. Moore., W.J., "Physical Chemistry". Prentice-Hall. pág. 21 (1972).
7. Castellan., W.,G., "Físico-Química". Fondo Educativo Interamericano, S.A. págs. 30-35 (1974).
8. IX Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada. Zacatecas, Zac., mayo (1974). Rev. Soc. Quím. Méx. 18, (1974).
9. Dixon., W.J., y Massey., F.J. "Introducción al Análisis Estadístico". Mc. Graw-Hill. págs. 79; 379; 382 (1965).
10. García., J., y Avalos., R., "Principios de Estadística para Supervisores de Control de Calidad". Parte 3 de 3. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. pág. 3 (1975).