

Movimiento de los líquidos

§ 40. Movimiento del líquido perfecto. Líneas y tubos de corriente. Hasta ahora hemos estudiado el movimiento de los cuerpos reducido al desplazamiento de unos respecto a otros y, en el caso de un sólido, también hemos visto la rotación alrededor de un eje determinado. Sin embargo, hay movimientos que se reducen al desplazamiento de unas partes del mismo cuerpo respecto a otras; y en este caso, si el cuerpo se puede considerar como un medio continuo e infinitamente grande, se denomina *medio continuo*. El medio continuo puede ser un cuerpo sólido elástico y en este caso, en el mismo pueden tener lugar desplazamientos de unas partes respecto a otras y oscilaciones (ondas). El medio continuo puede ser un líquido incompresible, en el cual puede haber corriente. Por fin, el medio continuo puede ser un líquido o un gas compresible en los cuales puede haber corrientes y oscilaciones. La parte de la mecánica, que estudia el movimiento de los líquidos se denomina *hidrodinámica*.

Al estudiar el movimiento de un líquido, en la mayoría de los casos con un grado bastante elevado de exactitud, se puede considerar el líquido absolutamente incompresible y suponer que el desplazamiento de unas capas respecto a otras del líquido no está relacionado con la aparición de fuerzas de rozamiento (no hay rozamiento interno o viscosidad). Este líquido *absolutamente incompresible y absolutamente no viscoso* se denomina *ideal o perfecto*. «El líquido perfecto» es solamente una mejor o peor aproximación de los líquidos reales.

Determinemos el movimiento de las partículas de un líquido respecto a determinado sistema de referencia. En este caso, a cada partícula le corresponderá un vector velocidad. Todo el líquido representa lo que se ha convenido en denominar *un campo del vector velocidad*. En el campo del vector velocidad podemos trazar líneas cuyas tangentes en cada uno de sus puntos coinciden con la dirección de la velocidad de las partículas del líquido en el punto dado (fig. 90). Estas líneas se denominan *líneas de corriente*. Se representan en general las líneas de corriente de modo que estén más próximas unas de otras donde sea mayor la velocidad de la corriente del líquido, y más alejadas donde el líquido se desplace con más lentitud. En el caso del régimen estacionario o laminar, la velocidad del líquido en cada punto permanece constante respecto al tiempo. En este

caso, las líneas de corriente también permanecen invariables y coinciden con las trayectorias de las partículas del líquido. Las líneas de corriente del líquido se pueden hacer visibles introduciendo en él un chorro de tinta o partículas en suspensión que sean visibles.

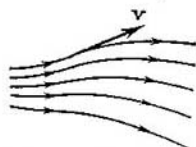


Fig. 90. Líneas de corriente de un líquido.

En la fig. 91, *a*, *b* y *c* vienen representadas las líneas de corriente obtenidas al intercalar en la corriente del líquido un cilindro, un plano perpendicular a la corriente y un cuerpo fuselado.

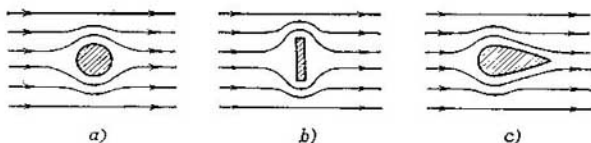


Fig. 91. Líneas de corriente de un líquido.

La parte del líquido limitada por un determinado haz de líneas de corriente se llama *tubo de corriente*. Todas las partículas que se hallan en una sección del tubo de corriente, al desplazarse continúan moviéndose por su interior sin salirse del mismo. De la misma manera,

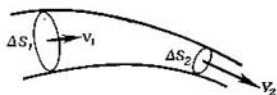


Fig. 92. Tubo de corriente de un líquido.

ninguna partícula del exterior se introduce en el tubo. Sea un tubo de corriente. Elijamos dos secciones normales cualesquiera ΔS_1 y ΔS_2 (fig. 92). En una unidad de tiempo, por la sección ΔS_1 pasará un volumen de líquido (gasto) igual a $\Delta S_1 v_1$, donde v_1 es la velocidad de la corriente del líquido en el lugar donde se ha tomado la sección ΔS_1 . A través de la sección ΔS_2 , en esta unidad de tiempo pasará un volumen de líquido igual a $\Delta S_2 v_2$, donde v_2 es la velocidad de la corriente del líquido por la sección ΔS_2 . Para el líquido incompresible, por la sección ΔS_2 pasará el mismo volumen que ha pasado por la sección ΔS_1 ; por consiguiente

$$\Delta S_1 \cdot v_1 = \Delta S_2 \cdot v_2.$$

Como esta relación es justa para dos secciones cualesquiera del tubo de corriente, podemos en general decir que para el tubo de corriente

$$\Delta S \cdot v = \text{const.},$$

es decir, que el producto de la velocidad de la corriente de un líquido no compresible y no viscoso por la sección transversal del tubo de corriente es una magnitud constante para el tubo de corriente dado. Esta relación se conoce con el nombre de *principio o ecuación de continuidad*.

En el régimen estacionario de un líquido no viscoso e incompresible por un tubo real cualquiera, el tubo de corriente coincidirá con el tubo real. Por eso, según el principio de continuidad, en los lugares donde el tubo es de mayor diámetro, el líquido se desplazará con más lentitud, y en los lugares de menor diámetro, con más rapidez.

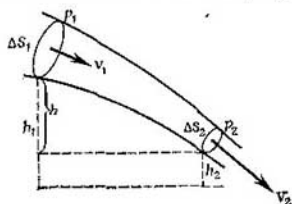


Fig. 93. Tubo de corriente de un líquido.

Supongamos un tubo de corriente que vaya disminuyendo de sección según la dirección de la corriente. Al pasar el líquido por la parte más estrecha, empezará a fluir con más rapidez, es decir, adquirirá aceleración. Por consiguiente, sobre el líquido que pasa por la sección más estrecha del tubo, actúa cierta fuerza de parte del líquido que aún se halla en las secciones más anchas. Esta fuerza que surge en el interior del líquido, puede ser debida solamente a la diferencia de presiones en las distintas partes del mismo. Como la fuerza va dirigida hacia la parte estrecha del tubo, la presión en las partes más anchas debe ser mayor que en las estrechas. En los estrechamientos del tubo, la presión es más baja.

Recordemos que se denomina presión p una magnitud igual a la fuerza f que actúa perpendicularmente sobre cierta superficie, dividida por el área de ésta ΔS .

Tomemos del filete de la corriente una masa determinada Δm de líquido que pasa primero por la sección ΔS_1 del tubo de corriente, y después por la sección ΔS_2 (fig. 93). La velocidad del líquido en la sección ΔS_1 la denominamos v_1 y la presión p_1 , y la velocidad y la presión en la sección ΔS_2 , respectivamente v_2 y p_2 . Supongamos, además, que el tubo de corriente va con cierta inclinación. Llamemos h_1 la altura a que se halla la sección ΔS_1 , y h_2 la de la sección ΔS_2 . Al desplazarse la masa Δm de líquido se realiza un trabajo

determinado, ya que sobre esta masa de líquido actúa una fuerza originada por la presión p que hay en el líquido.

Sea E_1 la energía total de la masa de líquido Δm en el lugar donde pasa por la sección ΔS_1 , y E_2 la correspondiente al pasar por la sección ΔS_2 . Según la ley de la conservación de la energía, la variación de esta energía $E_2 - E_1$ será igual al trabajo de las fuerzas exteriores que trasladan la masa Δm desde la sección ΔS_1 a la sección ΔS_2 :

$$E_2 - E_1 = A. \quad (1)$$

Las energías E_1 y E_2 constan de las energías cinética y potencial de la masa de líquido Δm :

$$E_1 = \frac{\Delta m \cdot v_1^2}{2} + \Delta m \cdot gh_1; \quad E_2 = \frac{\Delta m \cdot v_2^2}{2} + \Delta m \cdot gh_2.$$

No es difícil convencerse de que el trabajo A coincide con el realizado por todo el filete del líquido comprendido entre las secciones ΔS_1 y ΔS_2 durante el tiempo Δt en que por estas secciones se desplaza la masa de líquido Δm . Para hacer pasar la masa Δm por el lugar de la primera sección, el líquido deberá recorrer un trayecto $\Delta l_1 = v_1 \Delta t$, y por el lugar de la segunda sección, el trayecto $\Delta l_2 = v_2 \Delta t$. Las fuerzas que actúan en ambos extremos del segmento de líquido tomado serán respectivamente $f_1 = p_1 \Delta S_1$ y $f_2 = -p_2 \Delta S_2$. La primera fuerza es positiva porque tiene el mismo sentido que la corriente del líquido; la segunda es negativa porque actúa (en el espacio que hemos tomado), del lado del líquido que se halla a la derecha de la sección y, por consiguiente, va dirigida en sentido contrario al de la corriente del líquido. En definitiva hallamos que

$$A = f_1 \Delta l_1 + f_2 \Delta l_2 = p_1 \Delta S_1 v_1 \Delta t - p_2 \Delta S_2 v_2 \Delta t.$$

Sustituyendo los valores encontrados de E_1 , E_2 y A en la (1), obtenemos

$$\frac{\Delta m \cdot v_1^2}{2} + \Delta m \cdot gh_2 - \frac{\Delta m \cdot v_2^2}{2} - \Delta m \cdot gh_1 = p_1 \Delta S_1 v_1 \Delta t - p_2 \Delta S_2 v_2 \Delta t,$$

$$\frac{\Delta m \cdot v_1^2}{2} + \Delta m \cdot gh_1 + p_1 \Delta S_1 v_1 \Delta t = \frac{\Delta m \cdot v_2^2}{2} + \Delta m \cdot gh_2 + p_2 \Delta S_2 v_2 \Delta t. \quad (2)$$

Según el principio de continuidad, el volumen ocupado por la masa de líquido Δm , es constante:

$$\Delta V = \Delta S_1 v_1 \Delta t = \Delta S_2 v_2 \Delta t.$$

Dividiendo los dos miembros de la ecuación (2) por este volumen ΔV y observando que $\Delta m / \Delta V$ es la densidad del líquido ρ , obtenemos

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + \rho gh_1 + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + \rho gh_2 + p_2. \quad (3)$$

El primero que dedujo esta ecuación fue el eminente físico y matemático Daniel Bernoulli (1700—1782), académico de la Imperial de Petersburgo, durante su trabajo en Rusia. Esta ecuación se denomina *ecuación o teorema de Bernoulli*.

Para el tubo de corriente dispuesto horizontalmente ($h_1 = h_2$), la ecuación de Bernoulli nos da:

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2. \quad (3a)$$

De la fórmula (3a) y del principio de continuidad se ve que en la corriente de un líquido por un tubo horizontal de diferentes sec-



Fig. 94. La presión varía con el diámetro del tubo.

ciones, la velocidad es mayor en las secciones más estrechas, y la presión, en las secciones mayores. Esto último se puede demostrar instalando a lo largo del tubo una serie de tubos manométricos *a*, *b*, *c* (fig. 94). La altura del nivel del líquido en estos tubos representará la presión *p* en las correspondientes secciones del tubo. En

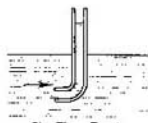


Fig. 95. Tubo de Pitot.

correspondencia con el teorema de Bernoulli, la experiencia demuestra que en el tubo manométrico *b* instalado en la parte de sección estrecha, el nivel del líquido es menor que en los instalados en las partes de mayor sección del tubo.

Si en la corriente del líquido colocamos un tubo manométrico inmóvil con el extremo inferior doblado y dirigido contra la corriente («tubo de Pitot», fig. 95), las líneas de corriente variarán en las proximidades del tubo. La velocidad del líquido delante del orificio del tubo será igual a cero. Aplicando a este caso la fórmula (3a) y suponiendo $v_2 = 0$, obtenemos

$$p_2 = p_1 + \frac{\rho v_1^2}{2}.$$

El tubo manométrico con el orificio dirigido al encuentro de la corriente medirá la presión p_2 , que, como se ve, es mayor que la presión p_1 en la magnitud $\frac{\rho v_1^2}{2}$. (La presión p_1 la mediría un manómetro que se desplazase junto con el líquido). Conociendo p_1 , después

de medir la p_2 se puede hallar la velocidad de la corriente v_1 . La magnitud $\frac{\rho v_1^2}{2}$ a veces se denomina «presión dinámica».

En las partes estrechas del tubo, si la velocidad de la corriente es grande, la presión p puede ser negativa. En este caso, el líquido que pasa por las secciones estrechas del tubo, se encuentra sometido a tracción en todas direcciones. Si la presión en la parte ancha del tubo es la atmosférica, la de la parte estrecha será inferior a la atmosférica. En este caso el filete producirá una aspiración. En esta aspiración del filete en la sección estrecha se basa el funcionamiento de una serie de instrumentos, por ejemplo, el del pulverizador y el de la trompa de agua o hidroeyector. El esquema de la trompa de agua viene representado en la fig. 96. El agua que

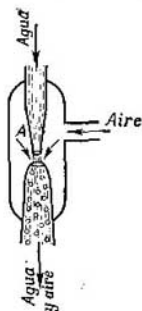


Fig. 96. Trompa de agua.

sale a gran velocidad del extremo estrecho del tubo A , aspira burbujas de aire y las arrastra consigo.

Mediante la ecuación de Bernoulli se puede hallar la velocidad de salida de un líquido por un orificio. Si el recipiente es ancho y el

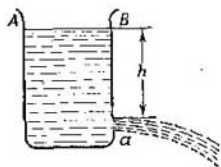


Fig. 97. Salida de un chorro por un orificio lateral.

orificio pequeño (fig. 97), la velocidad del líquido en el recipiente es pequeña y toda la corriente se puede considerar como un tubo de corriente. La presión, tanto en la sección superior (superficie AB), como en la inferior (junto al orificio a), es igual a la atmosférica p_0 . Por eso, la ecuación de Bernoulli (3) toma la forma de:

$$\frac{v_1^2}{2} + g(h_1 - h_2) = \frac{v_2^2}{2}. \quad (3b)$$

Si examinamos el caso de salida del chorro a la velocidad $v_1 = 0$ y suponiendo $h_1 - h_2 = h$ (fig. 97), obtenemos:

$$v_2 = \sqrt{2gh},$$

es decir, la velocidad adquirida por el chorro partiendo de la altura h es igual a la velocidad adquirida por un cuerpo que cae libremente desde la misma altura.

§ 41. Aplicación de la ley de la conservación de la cantidad de movimiento a un fluido. A cualquier volumen de líquido que fluye, lo mismo que a cualquier cuerpo que se mueve, se puede aplicar la ley de la conservación de la cantidad de movimiento (§ 20). Si la cantidad de movimiento del volumen del líquido varía en la magnitud $\Delta K = m\Delta v$, otro volumen de líquido o el sólido con que el líquido está en contacto deberá experimentar simultáneamente

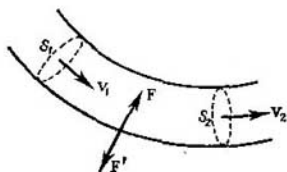


Fig. 98. El líquido que fluye por un tubo curvilíneo, actúa sobre éste con una fuerza de reacción F' .

una variación de signo contrario en su cantidad de movimiento: $\Delta K' = -\Delta K$. Al movimiento de los líquidos se puede aplicar también la ley de la conservación del momento de la cantidad de movimiento (§ 37).

La aplicación de estas leyes permite resolver una serie de problemas, por ejemplo el de la reacción del líquido que fluye sobre las paredes del recipiente.

Si el chorro del líquido sale del orificio a del recipiente (fig. 97), su velocidad aumentará y adquirirá cierta cantidad de movimiento. Si no actúan fuerzas exteriores, la cantidad de movimiento total del sistema recipiente-líquido permanecerá constante. Por eso, el recipiente adquirirá una cantidad de movimiento igual a la adquirida por el chorro. El recipiente se desplazará en sentido contrario al del movimiento del líquido. Efectivamente, si colocamos el recipiente en una carretilla de manera que pueda moverse libremente, al salir el líquido del recipiente la carretilla empezará a desplazarse en sentido contrario al de salida del líquido.

La reacción del chorro que sale se utiliza como fuerza motriz en los proyectiles-cohetes y en los motores de retropropulsión.

En la ley de la conservación de la cantidad de movimiento se basa también la acción de las hélices (marinas o aéreas). La hélice de un barco origina un movimiento hacia atrás, además, toda la masa de agua que lanza hacia atrás la hélice, adquiere cierta cantidad de movimiento. Según la ley de la conservación de la cantidad de movimiento, el barco adquirirá la misma cantidad de movimiento. Basándose en el mismo principio funciona la hélice de un avión, que lanza hacia atrás una masa de aire; en este caso, el aire, desde el punto

de vista mecánico, se puede considerar como un líquido (compresible).

La cantidad de movimiento es una magnitud vectorial, por eso, la variación de la cantidad de movimiento de cierto volumen de un líquido, tiene lugar no sólo cuando la velocidad cambia de valor numérico, sino también cuando cambia de dirección.

Al fluir un líquido por un tubo curvilíneo (fig. 98) con una velocidad de magnitud constante v , la cantidad de movimiento de cualquier volumen del líquido varía constantemente debido a la desviación (viraje) del tubo de corriente del líquido. En el intervalo de tiempo Δt , a través de cierta sección S_1 del tubo pasa una masa de líquido $m = \rho S_1 v_1 \Delta t$, donde ρ es la densidad del líquido, y v_1 , la magnitud de la velocidad del mismo.

La cantidad de movimiento de esta masa de líquido será

$$K_1 = \rho S_1 v_1 \cdot \mathbf{v}_1 \Delta t;$$

aquí \mathbf{v}_1 es el vector velocidad del líquido que pasa por la sección S_1 . En la segunda sección del tubo S_2 , la cantidad de movimiento de la misma masa de líquido será

$$K_2 = \rho S_2 v_2 \cdot \mathbf{v}_2 \Delta t.$$

Supongamos que la sección del tubo es constante: $S_1 = S_2 = S$, entonces $v_1 = v_2 = v$ y para la variación de la cantidad de movimiento obtenemos que

$$\Delta K = K_2 - K_1 = \rho S v (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \Delta t. \quad (1)$$

Esta variación de la cantidad de movimiento debe ser igual al impulso de las fuerzas que actúan sobre el líquido de parte de las paredes del tubo. Llamando F la fuerza resultante que actúa sobre el líquido, tenemos, según la (1)

$$F \cdot \Delta t = \Delta K = \rho S v (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \Delta t,$$

de donde

$$F = \rho S v (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1). \quad (2)$$

Según la tercera ley de Newton, la fuerza F' , de magnitud igual a la F , pero de sentido opuesto, actuará de parte del líquido sobre las paredes del tubo.

De esta manera tenemos que el líquido que pasa por un tubo curvilíneo actúa sobre el tubo con una fuerza de reacción F' (fig. 98) dirigida en sentido contrario al de la curvatura del tubo.

La reacción del líquido que fluye sobre las paredes de un tubo curvilíneo se utiliza en las turbinas de vapor y de agua. Los chorros de líquido o de vapor, al pasar por los canales curvilíneos de la rueda de la turbina, crean una fuerza de reacción cuyo momento origina la rotación de la rueda de la turbina.

En máquinas de otros tipos, la corriente de líquido o de vapor sale de un tubo inmóvil y choca contra las paletas de la rueda de la turbina. Las paletas desvían la corriente del líquido o del vapor y, como consecuencia de ello, la corriente experimenta una variación de su cantidad de movimiento. La fuerza de la reacción que actúa sobre las paletas origina la rotación de la rueda de la turbina. El momento de las fuerzas será máximo cuando lo sea la variación de la cantidad de movimiento de la corriente del líquido o del vapor. Por eso, a las paletas de la rueda de la turbina se les da tal forma, que la corriente, al pasar junto a las paletas (sin choque), pierda la mayor cantidad posible de su velocidad.

La reacción de la corriente que sale se utiliza como fuerza motriz en el movimiento reactivo, por ejemplo, en los cohetes o en los

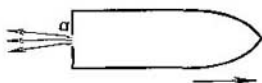


Fig. 99. Proyectil reactivo.

proyectiles-cohetes. En la cámara del cohete se produce la combustión de la mezcla explosiva. Los gases producidos en la combustión salen a través de una tobera especial *a* situada en la parte posterior del proyectil (fig. 99). Gracias a la gran velocidad de salida de los gases, la cantidad de movimiento adquirida por los mismos es muy grande. Una cantidad de movimiento igual, pero de sentido contrario, adquirirá el cohete, lo cual origina su movimiento de avance.

Para comunicar velocidad a un cohete, no es necesario que haya acción mutua con otros cuerpos o con el medio ambiente. Por eso, el cohete puede desplazarse en el vacío.

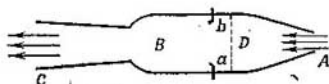
El pionero de la aplicación del movimiento reactivo fue el eminente inventor soviético Constantín Tsiolkovski (1857—1935) que no sólo estableció los fundamentos del cálculo del movimiento a reacción, sino también proyectos de cohetes para investigar las altas capas de la atmósfera y del espacio cósmico.

Los satélites artificiales (spútniks) de la Tierra y los cohetes cósmicos se ponen en órbita con ayuda de cohetes de varias etapas, ya que en el caso de los cohetes de una sola etapa, sería demasiado grande la masa a la cual habría que comunicar la velocidad orbital. Tsiolkovski fue el primero en plantear el principio de los cohetes de varias etapas o múltiple. El cohete utiliza un combustible químico, y cada tramo del cohete tiene sus depósitos para el combustible y para el comburente. Veamos el esquema de movimiento de un cohete de tres etapas. Se empieza por quemar el combustible del motor de la primera etapa poniendo en movimiento a todo el cohete como una unidad. Cuando el combustible de la primera etapa se ha agotado, ésta se separa y el vuelo ulterior del cohete continúa con ayuda del motor de la segunda etapa. Al terminar de funcionar ésta, la segunda etapa,

a su vez, se separa y continúa el vuelo la tercera etapa, cuya masa es mucho menor que la de todo el cohete. Debido a esto, con la misma fuerza de la reacción, la aceleración de la última etapa, es mucho mayor y puede alcanzar grandes velocidades.

Junto con el principio indicado del cohete, en la actualidad se utiliza otro principio de movimiento a reacción, usado en los llamados motores pulsorreactors. El esquema de un motor pulsorreactor viene representado en la fig. 100. En la parte anterior del motor va un difusor *A* para aspirar el aire. El aire que entra por el difusor,

Fig. 100. Motor pulsorreactor.



pasa a través de un sistema de válvulas *D* y va a la cámara de combustión *B*. El combustible se inyecta pulverizado por los inyectores *a* y *b*, cerrándose las válvulas al comenzar la combustión. Al arder, el combustible calienta el aire, y la mezcla de este aire con los gases de la combustión sale a través de la tobera del motor *C* a gran velocidad. La cantidad de movimiento total de los chorros que salen del motor y entran en él aumenta. Según la ley de la conservación de la cantidad de movimiento, el propio motor adquirirá una cantidad de movimiento dirigida hacia adelante e igual al aumento de la cantidad de movimiento de los chorros.

En los modernos motores de aviación a reacción, el aire que mantiene la combustión, se inyecta mediante bombas especiales. La bomba es accionada por una turbina movida por el chorro de gas que sale de la cámara de combustión. La acción reactiva del chorro crea la tracción útil del motor. Los motores de esta clase se denominan turboreactivos. El motor turboreactivo de aviación se diferencia del simple motor a reacción utilizado en el cohete, en que en él, para la combustión del combustible se utiliza el oxígeno del aire atmosférico y no un comburente que, además del combustible, lleva en sus depósitos el cohete. Gracias a ello, la masa total de combustible para un motor turboreactivo es mucho menor que para un motor reactivo. Esta ventaja del motor turboreactivo lo hace más útil para los aviones que el simple motor a reacción. Sin embargo, el motor turboreactivo no puede funcionar a alturas muy grandes donde la densidad del aire atmosférico es muy pequeña, y no sirve para los vuelos fuera de los límites de la atmósfera terrestre.

Gran valor práctico para el cálculo del movimiento de los cohetes tienen los trabajos de I. V. Mescherski (1859-1935), que fue el primero en elaborar la teoría del movimiento de los cuerpos cuya masa varía con el tiempo por adherirse al cuerpo o separarse de él determinadas masas. I. V. Mescherski demostró

que para el cuerpo de masa variable m , que se desplaza en movimiento de traslación, tiene lugar la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = \mathbf{F} + \frac{dm_1}{dt} \cdot \mathbf{v}_1 - \frac{dm_2}{dt} \cdot \mathbf{v}_2, \quad (3)$$

donde \mathbf{v} es la velocidad del cuerpo; \mathbf{F} , el vector resultante de las fuerzas exteriores; m_1 , la masa que se adhiere al cuerpo; m_2 , la masa que se separa del mismo, y \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 las velocidades de estas masas. En el caso de que \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 sean iguales a cero, esta ecuación se transforma en la siguiente:

$$\frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = \mathbf{F},$$

que es equivalente al sistema de ecuaciones (8a) del § 20.

Al estudiar el movimiento reactivo (cuando solamente hay masas que se separan), es cómodo transformar la ecuación (3) y darle la siguiente forma:

$$m\mathbf{w} = \mathbf{F} + \frac{dm_2}{dt} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_2),$$

donde \mathbf{w} es la aceleración del cuerpo.

Esta última ecuación demuestra que un cuerpo de masa variable satisface la ecuación general del movimiento, si se añade al vector resultante de las fuerzas exteriores el término $\frac{dm_2}{dt} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_2)$, que es igual al producto de la velocidad relativa del cuerpo y de la masa despedida $\mathbf{v} - \mathbf{v}_2$ por la derivada de la masa despedida respecto al tiempo.

§ 42. Movimiento del líquido viscoso. En todos los líquidos reales, al desplazarse unas capas respecto a otras, surgen fuerzas más o menos importantes de rozamiento. De parte de la capa que

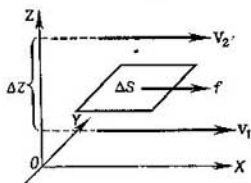


Fig. 101. Origen de las fuerzas de rozamiento interno.

se desplaza más rápidamente actúa una fuerza aceleradora sobre la que se desplaza más despacio. Y viceversa, del lado de la capa que se desplaza más despacio actúa una fuerza de retención sobre la que se desplaza con más rapidez. Estas fuerzas, que se denominan *fuerzas de rozamiento interno*, van dirigidas tangencialmente a la superficie de las capas. La magnitud de la fuerza de rozamiento interno f será tanto mayor cuanto mayor sea el área del elemento superficial ΔS de la capa que examinamos, y depende de la rapidez con que varíe la velocidad de la corriente del líquido v al pasar de una capa a la otra. Sean dos capas (fig. 101) que se hallan a la distancia Δz una

de la otra y que se desplazan respectivamente a las velocidades v_1 y v_2 . Pongamos que $v_1 - v_2 = \Delta v$. La distancia Δz entre las capas se mide según la dirección perpendicular a las velocidades de las corrientes de las capas. La magnitud $\Delta v/\Delta z$, que representa la rapidez con que varía la velocidad al pasar de una capa a otra, se denomina *gradiente de velocidad*. La fuerza de rozamiento interno f es proporcional al gradiente de velocidad, de manera que

$$f = \eta \frac{\Delta v}{\Delta z} \Delta S. \quad (1)$$

La magnitud η , que depende de la naturaleza del líquido, se denomina *coeficiente de viscosidad*. Cuanto mayor sea el coeficiente de viscosidad, tanto mayor se diferenciará este líquido del líquido perfecto, y tanto mayores serán las fuerzas de rozamiento interno que surjan en él.

La dimensión del coeficiente de viscosidad, como es fácil de ver, es de $L^{-1}MT^{-1}$. Así pues, en el sistema *CGS*, la viscosidad se mide en $\text{cm}^{-1} \text{g s}^{-1}$. Esta unidad de viscosidad se denomina *poise* en honor del científico francés Poiseuille.

La viscosidad de un líquido depende en alto grado de la temperatura, disminuyendo aquélla con la elevación de ésta. Así tenemos que la viscosidad del agua a 0°C es de $\eta_0 = 0,01775 \text{ cm}^{-1} \text{g s}^{-1}$, y a 90°C es $\eta_{90} = 0,00320 \text{ cm}^{-1} \text{g s}^{-1}$. Una gran dependencia de la temperatura se observa en la viscosidad de los aceites; por ejemplo, la del aceite de ricino, al elevarse la temperatura desde los 18°C hasta los 40°C , se hace cerca de cuatro veces menor. Abajo se dan los valores de los coeficientes de viscosidad de ciertos líquidos:

Líquido	Coeficiente de viscosidad η en poises		
	$T = 0^\circ \text{C}$	$T = 15^\circ \text{C}$	$T = 99^\circ \text{C}$
Agua . . .	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$0,29 \cdot 10^{-2}$
Mercurio . .	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Eter	$0,29 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	—
Glicerina	46 .	15	—

La corriente de los gases se puede considerar también como una corriente de líquidos, pero hay que tener en cuenta primeramente que el coeficiente de viscosidad de los gases es mucho menor que el de los líquidos y, en segundo lugar, la compresibilidad de los gases. Con el aumento de la temperatura, la viscosidad de los gases no disminuye, como en los líquidos, sino que aumenta un poco, como se ve en la siguiente tabla:

Gas	Coeficiente de viscosidad η en poises		
	$T = 0^\circ \text{C}$	$T = 15^\circ \text{C}$	$T = 99^\circ \text{C}$
Hidrógeno	$86 \cdot 10^{-6}$	$89 \cdot 10^{-6}$	$106 \cdot 10^{-6}$
Vapor de agua . . .	$90 \cdot 10^{-6}$	$97 \cdot 10^{-6}$	$131 \cdot 10^{-6}$
Aire . . .	$171 \cdot 10^{-6}$	$181 \cdot 10^{-6}$	$220 \cdot 10^{-6}$
Argón . . .	$210 \cdot 10^{-6}$	$221 \cdot 10^{-6}$	—

P. L. Kapitsa descubrió que el helio líquido, a la temperatura de unos -271°C , adquiere un estado particular de «superfluidez», en el cual la viscosidad prácticamente es igual a cero. Las observaciones sobre el movimiento del helio en estado de superfluidez a través de finos capilares y grietas han demostrado que su viscosidad es menor de 10^{-11} poises o quizá menos. El helio líquido, que ha pasado al estado de superfluidez se denomina «helio II». El paso del helio corriente («helio I») al helio II constituye la llamada transición de fase de segunda especie (transición a lo largo de la línea λ) cuando ciertas propiedades (por ejemplo, la viscosidad) varían a saltos, y otras (por ejemplo, la elasticidad del vapor), varían gradualmente. Al estado de superfluidez pasa solamente el isótopo principal del helio He^4 .

La superfluidez conduce a la aparición de otros fenómenos específicos: habiendo gradientes térmicos en el helio líquido, surgen corrientes muy intensas. A la temperatura de $2,19^\circ \text{K}$, se presenta una mezcla de helio superfluido y helio normal que pueden fluir uno al encuentro del otro.

Con el fenómeno de la superfluidez está relacionado el llamado *efecto termomecánico*, que consiste en que el descenso de temperatura que surge a lo largo de una estrecha grieta o capilar fino, causa la aparición de una diferencia de presiones complementaria. Así tenemos que si introducimos un capilar en el helio II y calentamos su extremo superior, del capilar empieza a brotar una fuente de helio.

La teoría hidrodinámica de la superfluidez la ha desarrollado muy detalladamente el físico soviético L. D. Landau. En esta teoría al volumen elemental se le aplican dos vectores velocidad contrapuestos: el del movimiento superfluido y el normal. De esta manera se supone que el helio, a temperaturas muy bajas, es una mezcla de dos líquidos que pueden desplazarse independientemente uno del otro. Uno de estos líquidos (el superfluido) no ofrece rozamiento y puede introducirse en los intersticios más estrechos y fluir por los capilares más finos. P. L. Kapitsa observó una rápida fluencia del helio superfluido entre dos placas planas paralelas que formaban un intersticio de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. El otro componente del helio es un líquido

normal de viscosidad sensible y que no puede fluir por los capilares y grietas finos.

La teoría de Landau predijo otro nuevo fenómeno: el de propagación de las ondas de temperatura. Este fenómeno lo observó experimentalmente y lo estudió V. P. Peshkov y recibió el nombre de segundo sonido en el helio II.

La corriente del líquido que hemos examinado se denomina *laminar* (del latín «lamina»), ya que las capas del líquido parece que resbalan unas sobre otras. Al desplazarse un líquido por un tubo, con el aumento de la velocidad la corriente va perdiendo el carácter laminar y se hace desordenada. Aparecen componentes de la velocidad perpendiculares al eje del tubo. En cada punto del líquido se producen desviaciones desordenadas del vector velocidad respecto a su valor medio. Este movimiento (régimen) se denomina *turbulento*.

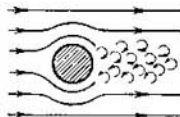


Fig. 102. Formación de torbellinos.

El paso del régimen laminar al turbulento en los tubos o canales acarrea un aumento brusco de la resistencia.

Al pasar un líquido viscoso por un cuerpo, con el aumento de la velocidad cambia el carácter del régimen y se transforma en *turbulento*. La corriente del líquido que se separa de la superficie de contacto del cuerpo, se descompone en distintos *torbellinos*. Los torbellinos que se forman por detrás del cuerpo (fig. 102) son arrastrados por la corriente y se extinguen gradualmente.

La ecuación de Bernoulli, hablando rigurosamente, no es aplicable a los líquidos viscosos ya que parte de la energía, en el interior del tubo de corriente, se transforma en calor debido al trabajo de las fuerzas de rozamiento. Sin embargo, prácticamente, la ecuación de Bernoulli sólo es inaplicable a los líquidos muy viscosos. Para un líquido como el agua, la ecuación de Bernoulli se cumple prácticamente con bastante exactitud.

El rozamiento lo caracteriza una magnitud sin dimensiones denominada *número de Reynolds* R :

$$R = \frac{\rho v l}{\eta},$$

donde l es una dimensión lineal característica para la corriente de líquido que examinamos. En el caso de fluir el líquido por un tubo, l es el radio del tubo, v , la velocidad media del líquido. La relación η/ρ se denomina *coeficiente (módulo) cinemático de viscosidad* (coeficiente de viscosidad cinética o simplemente viscosidad cinética).

Para aclarar la función que desempeña el número de Reynolds, examinemos un volumen (cubo) elemental de líquido, de longitud de arista l . La energía cinética de este volumen es

$$E_c = \frac{\rho v^2}{2} l^3.$$

La fuerza de rozamiento que actúa sobre el volumen elemental del líquido es proporcional a su superficie l^2 , al coeficiente de viscosidad η y al gradiente de velocidad. Suponiendo que la velocidad disminuye hasta cero a una distancia de orden igual a la magnitud l (en el caso de fluir por un tubo, va dirigida según el radio), el gradiente de velocidad es igual a v/l . De esta manera tenemos que la fuerza de rozamiento:

$$f = \eta l^2 \frac{v}{l} = \eta v l.$$

El trabajo de esta fuerza en el trayecto l es:

$$A = fl = \eta v l^2.$$

La función desempeñada por el rozamiento al fluir el líquido es pequeña, si el trabajo A es pequeño respecto a la energía cinética del volumen del líquido E_c , es decir, si se cumple la desigualdad:

$$\eta v l^2 \ll \frac{\rho v^2}{2} l^3$$

o

$$\frac{\rho v l}{\eta} \gg 1,$$

pero $\frac{\rho v l}{\eta} = R$ es el número de Reynolds. De esta manera tenemos que la función de la fuerza de rozamiento al fluir un líquido es pequeña, si el número de Reynolds es grande.

Al fluir un líquido por un tubo, el paso del régimen laminar al turbulento se produce a un valor del número de Reynolds denominado crítico. Para el flujo del agua por un tubo, $R_{cr} \approx 1200$.

Examinemos el fenómeno que surge al desplazarse un sólido por un líquido. En lugar de considerar el sólido en movimiento y el líquido en reposo, se puede suponer lo contrario: considerar el sólido fijo y sometido a la acción de una corriente uniforme de líquido. Primeramente consideraremos que el líquido es perfecto, es decir, no viscoso. Supongamos que el sólido es un cilindro circular infinito de eje perpendicular a las líneas de corriente no perturbadas (fig. 103). Las líneas de corriente pasarán simétricamente por ambos lados del cilindro. En los puntos A y D la velocidad del líquido es igual a cero. En los puntos B y C las líneas de corriente se estrechan y aquí la velocidad del líquido es mayor que en la corriente no perturbada. Por eso, la presión en los puntos A y D será mayor que la presión estática del líquido p , y en los puntos B y C , la presión será menor. Si v es la velocidad en el flujo no perturbado, según la ecuación de Bernoulli [fórmula (3a) del § 40], la presión en el punto A será

$$p_A = p + \frac{\rho v^2}{2},$$

ya que la velocidad del líquido junto a la superficie del cuerpo en el punto A la consideramos igual a cero ($v_A = 0$). Así tenemos que la presión en el punto A es mayor que la estática p . Este aumento de presión tendrá lugar también en el punto D . A primera vista puede parecer que en el punto D la presión debería de ser menor que p , pero no es así. Efectivamente, cerca del punto A , en el flujo, la velocidad de las partículas del líquido disminuye, por consiguiente, sobre las partículas del líquido actúa una fuerza dirigida hacia

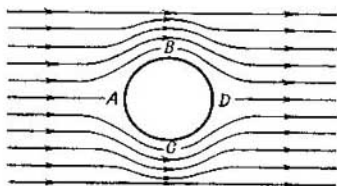


Fig. 103. Sólido fijo sometido a la acción de una corriente uniforme de líquido no viscoso.

la izquierda, y sobre el cuerpo según la tercera ley de Newton en el punto A actuará una fuerza dirigida hacia la derecha. Cerca del punto D , la velocidad de las partículas del líquido aumenta, por consiguiente, sobre éstas actúa una fuerza dirigida hacia la derecha, y sobre el punto D una dirigida hacia la izquierda.

Examinemos ahora la presión que actúa sobre el cuerpo en el punto B . Para determinarla hay que conocer la velocidad del líquido junto a la superficie del cuerpo en este punto. Considerando que a una distancia aproximadamente igual al radio del cilindro, el flujo queda no perturbado, obtenemos que la velocidad $v_B = 2v$, por lo tanto, según la ecuación de Bernoulli:

$$p_B + \frac{4\rho v^2}{2} = p + \frac{\rho v^2}{2} \text{ de donde hallamos que } p_B = p - \frac{3\rho v^2}{2}.$$

La presión en el punto B resulta menor que la estática p . Esta misma presión habrá en el punto C . Como se ve, la disminución de la presión en los puntos B y C es mayor que el aumento de la presión en los puntos A y D . Debido a la simetría del sistema, la suma de todas las fuerzas que actúan sobre el cuerpo de parte del líquido circundante, será igual a cero: $\Sigma f_i = 0$. De esto se deduce que *al desplazarse el cuerpo en el seno de un líquido no viscoso no debe experimentar ninguna resistencia.*

Al desplazarse un cuerpo por un fluido viscoso, aparece cierta resistencia. Su origen es debido a dos causas. A pequeñas velocidades y en un cuerpo currentilíneo, cuando no se forman torbellinos, la fuerza de resistencia es debida solamente a la viscosidad del líquido. La capa de líquido que está en contacto directo con el cuerpo, se pega

a la superficie de éste y es arrastrada completamente por él. La siguiente capa del líquido ya es arrastrada con menos velocidad. Por consiguiente, entre las capas surge una fuerza de rozamiento.

En este caso, la fuerza de resistencia, según la ley establecida por Stokes, es directamente proporcional a la velocidad, al coeficiente de viscosidad y a las dimensiones del cuerpo.

Para las esferas que se desplazan por un líquido viscoso, según la ley de Stokes, la fuerza de resistencia es:

$$f = 6\pi\eta rv, \quad (2)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad del líquido; r , el radio de la esfera y v , su velocidad.

Por la fórmula de Stokes (2) se puede determinar la velocidad uniforme de caída de una esfera en el seno de un líquido viscoso. Una esfera pesada, en un líquido viscoso, solamente en el primer momento empieza a caer con movimiento acelerado; pero a medida que aumenta la velocidad de caída, aumenta la fuerza de rozamiento f , la cual empieza a equilibrar la fuerza de la gravedad P que actúa sobre la esfera. Cuando se ha conseguido este equilibrio de fuerzas, la esfera cae con movimiento uniforme a la velocidad constante v determinada, según la fórmula (2), por la condición:

$$P = 6\pi\eta rv. \quad (3)$$

La fuerza P , que actúa sobre la esfera sumergida en el líquido, según el principio de Arquímedes, es $P_0 - P_1$, donde P_0 , es el peso real de la esfera, y P_1 , el peso de un volumen del líquido igual al de la esfera; por lo tanto $P = P_0 - P_1 = (\rho - \rho') g \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$, donde ρ es la densidad de la esfera y ρ' , la densidad del líquido. Colocando este valor de P en la (3) hallamos que

$$v = \frac{2(\rho - \rho')gr^2}{9\eta}, \quad (4)$$

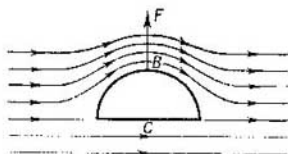
De la fórmula (4) se ve que la velocidad de caída de una esfera en el seno de un líquido viscoso es proporcional al cuadrado de su radio r . Cuanto menor sea la esfera, tanto más despacio caerá en el seno del líquido dado. La fórmula de Stokes se puede aplicar no sólo a la caída de esferas en el seno de líquido, sino también a la caída de esferitas pequeñas en el seno de un gas, que en este caso se puede considerar como líquido viscoso. Por ejemplo, la velocidad de caída de las pequeñas gotas de la niebla en el aire se determina muy bien por la fórmula (4).

Al caracterizar el movimiento de una esfera en un líquido viscoso con ayuda del número de Reynolds, por v se sobreentiende la velocidad relativa del flujo alejado infinitamente de la esfera, y por l , el diámetro de la esfera. La ley de Stokes se cumple para valores pequeños del número de Reynolds.

Para la similitud dinámica de diferentes cuerpos que se desplazan por el interior de un líquido, es necesario que los números de Reynolds sean iguales. Al modelar el movimiento de los buques, aviones, etc., siendo menores las dimensiones de los modelos ($l_2 < l_1$), si el coeficiente de viscosidad del fluido para el modelo y para el objeto natural es el mismo, la velocidad de la corriente para el modelo deberá ser mayor: $v_2 > v_1$. Para no recurrir a muy grandes velocidades al experimentar el modelo, se debe tomar un fluido de menor módulo cinemático de viscosidad.

La segunda clase de fuerzas de resistencia en un fluido viscoso, de la cual ya se ha hablado antes, está relacionada con la formación de torbellinos. Parte del trabajo realizado al desplazarse un cuerpo por un fluido se invierte en la formación de torbellinos. La energía de los torbellinos, debido al rozamiento interno del fluido, al fin

Fig. 104. Sólido asimétrico en una corriente de líquido no viscoso. La suma de las fuerzas aplicadas al cuerpo de parte del líquido no es igual a cero.



y al cabo se transforma en calor. A pequeñas velocidades, no se forman torbellinos, y la resistencia que sufre el cuerpo es relativamente pequeña. Al aumentar la velocidad, empiezan a aparecer torbellinos y la fuerza de resistencia aumenta bruscamente. Al construir barcos y aviones es muy importante el que tengan una forma currentilínea de modo que, a ser posible, no se formen torbellinos. La fuerza de resistencia debida a la formación de torbellinos a pequeñas velocidades es proporcional al cuadrado de la velocidad. A velocidades próximas a la del sonido en el medio dado, la resistencia es proporcional al cubo de la velocidad, y a velocidades supersónicas de nuevo se hace proporcional al cuadrado de la misma.

En el caso de un líquido no viscoso que circunda un cuerpo asimétrico, la suma de las fuerzas aplicadas al cuerpo de parte del líquido, no es igual a cero. Para simplificar, examinemos un cuerpo de forma de semicilindro de longitud infinita (fig. 104). En este caso, las líneas de corriente son paralelas a la superficie plana C , y la presión ejercida sobre esta superficie es p . La presión en el punto B , según lo dicho anteriormente, será menor: $p_B < p$. Por consiguiente surge una fuerza resultante $F = \sum f_i \neq 0$; esta fuerza es perpendicular a las líneas de corriente en el flujo no perturbado. No arrastra al cuerpo en dirección de la corriente (en el líquido perfecto), sino que tiende a desplazarlo.

Si un líquido viscoso circunda un cuerpo asimétrico, la fuerza resultante F que actúa sobre el cuerpo de parte del líquido, no es

perpendicular a las líneas de corriente. En este caso se puede descomponer en dos fuerzas: F_{res} dirigida según la corriente, y F_{sust} dirigida perpendicularmente a la corriente.

En estas fuerzas se basa la acción del ala del avión. La fuerza F_{res} determina la resistencia al avance (resistencia frontal), y la fuerza F_{sust} la sustentación (fig. 105).



Fig. 105. Origen de la fuerza de sustentación del ala del avión.

El primero que desarrolló la teoría de la sustentación del ala del avión fue N. E. Zhukovski (Joukowski) (1847—1921), fundador de la aerodinámica teórica, técnica y experimental, «padre de la aviación rusa» como le llamó V. I. Lenin.

Veamos, además, el régimen laminar de un líquido viscoso que fluye por un tubo. En este caso, debido a las fuerzas de rozamiento interno, la velocidad de la corriente del líquido será mayor en el centro del tubo (fig. 106). Junto a las paredes y en contacto con ellas, la velocidad será igual a cero. Estudiemos un

Fig. 106. En un líquido viscoso que fluye por un tubo, la velocidad máxima v corresponderá a las partículas, cuya trayectoria coincide con el eje del tubo.



trozo de tubo de radio R y de longitud L . Supongamos que el líquido fluye de izquierda a derecha debido a la diferencia de presiones $p_1 - p_2$.

Separemos mentalmente una capa cilíndrica de líquido (fig. 107) de radio

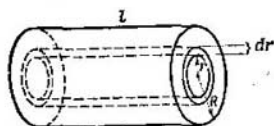


Fig. 107. En una capa cilíndrica de radio r , el líquido fluye a la misma velocidad

interno r y de espesor dr . Desde la parte interior actúa sobre esta capa una fuerza de rozamiento interno:

$$f = \eta \frac{dv}{dr} S;$$

donde S es el área lateral de la capa cilíndrica, que es igual a $2\pi r l$, de donde

$$f = 2\pi r l \eta \frac{dv}{dr}. \quad (5)$$

Por la parte exterior, sobre la capa actúa la fuerza $f_1 = f + df$ dirigida en sentido contrario al de la fuerza f (la fuerza f acelera el movimiento de la capa, y la fuerza f_1 lo frena).

Su suma será

$$-f_1 + f = -(f + df) + f = -df.$$

Poniendo en lugar de f su valor según la (5), tenemos que

$$-df = -2\pi l \eta d \left(r \frac{dv}{dr} \right).$$

Como la velocidad del líquido en el centro del tubo es la máxima, el valor dv/dr será negativo, y la fuerza $-df$ positiva. Esta fuerza, en régimen estacionario, debe ser igual a la fuerza que actúa sobre la capa debido a la diferencia de presiones $p_1 - p_2$; y como esta última fuerza es proporcional al área de la sección transversal de la capa $S' = 2\pi r dr$, tenemos que

$$-2\pi l \eta d \left(r \frac{dv}{dr} \right) = 2\pi r dr (p_1 - p_2), \text{ de donde } d \left(r \frac{dv}{dr} \right) = -\frac{p_1 - p_2}{l \eta} r dr.$$

Integrando esta ecuación tenemos

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{p_1 - p_2}{2l \eta} r^2 + C \text{ o } \frac{dv}{dr} = -\frac{p_1 - p_2}{2l \eta} r + \frac{C}{r}.$$

Suponiendo que $r = 0$ y observando que en el eje del tubo, donde la velocidad v es máxima, dv/dr también es igual a cero, obtenemos que la constante de integración $C = 0$. De aquí obtenemos la ecuación diferencial que determina la velocidad de la corriente del líquido v en función de la distancia al eje del tubo r :

$$dv = -\frac{p_1 - p_2}{4l \eta} r dr.$$

Integrando esta expresión obtenemos que

$$v = -\frac{p_1 - p_2}{4l \eta} \int r dr = -\frac{p_1 - p_2}{8l \eta} r^2 + C'.$$

El valor de la constante C' lo obtenemos suponiendo $r = R$, de donde $v = 0$, y

$$C' = \frac{p_1 - p_2}{4l \eta} R^2,$$

con lo cual obtenemos para v el valor

$$v = \frac{p_1 - p_2}{4l \eta} (R^2 - r^2). \quad (6)$$

Esta fórmula nos da la velocidad de la corriente del líquido en función de la distancia al eje del tubo.

Ahora determinemos el volumen V de líquido que sale del tubo en un tiempo determinado t . De la capa cilíndrica de radio r y espesor dr (fig. 107), en el tiempo t sale un volumen de líquido

$$dV = vt \cdot 2\pi r dr.$$

Sustituyendo v por su valor, según la (6), obtenemos

$$dV = \frac{\pi (p_1 - p_2) t}{2l \eta} (R^2 r - r^3) dr.$$

Integrando esta expresión entre los límites 0 y R , obtenemos el volumen V de líquido que sale por la sección transversal del tubo

$$V = \frac{\pi(p_1 - p_2)t}{2l\eta} \int_0^R (R^2r - r^3) dr, \text{ de donde}$$

$$V = \frac{\pi(p_1 - p_2)t}{2l\eta} \left(\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right), \text{ y } V = \frac{1}{\eta} \frac{\pi R^4}{8l} (p_1 - p_2)t. \quad (7)$$

La fórmula (7) se denomina *fórmula de Poiseuille*, y señala la gran influencia que tiene el radio del tubo sobre la cantidad de líquido que pasa por él (es proporcional a R^4). La fórmula de Poiseuille no sirve para el régimen turbulento.

Sabiendo el volumen de líquido que pasa por un tubo de longitud l y radio R dados, mediante la fórmula de Poiseuille se puede determinar la viscosidad η . Los aparatos destinados a determinar la viscosidad, se denominan *viscosímetros*.

FISICA MOLECULAR

CAPITULO VII

Gases

§ 43. Teoría atómico-molecular de la constitución de la materia.

La idea de que la materia está compuesta de diminutos elementos indivisibles o «átomos» fue expresada ya por los antiguos griegos. Pero fue M. V. Lomonósov el primero que en sus trabajos desarrolló ampliamente la hipótesis atómica. Lomonósov intentó fundamentar la Física sobre la idea de que todos los cuerpos químicos simples están formados por un gran número de partículas indivisibles, completamente iguales o átomos. En los cuerpos químicos compuestos el papel de partículas elementales lo desempeñan las moléculas. Apoyándose en su ley general de la conservación de la materia y del movimiento, Lomonósov demostró por primera vez la justeza de la idea del movimiento (agitación) térmico continuo de los átomos y de las moléculas.

Una vez que la teoría atómica hizo su aparición en la Química, fue posible determinar, basándose en la ley de las proporciones simples y múltiples, los pesos relativos (o mejor dicho, las masas) de los átomos, es decir, los números que indican cuántas veces la masa de un átomo dado es mayor o menor que la de otro átomo cualquiera. En la actualidad existen también procedimientos físicos (véase el t. II) para la comparación de las masas (pesos) de determinados átomos o moléculas. *Los pesos relativos de los átomos se llaman*

pesos atómicos A . Como unidad de peso atómico se toma $\frac{1}{16}$ del peso del átomo de oxígeno*). Por consiguiente, de acuerdo con esta definición, el peso atómico del oxígeno es igual a 16,0000. El peso atómico del más ligero de los elementos, es decir, del hidrógeno, es igual a 1,0078, lo cual quiere decir, que el átomo del hidrógeno tiene una masa $\frac{16,0000}{1,0078} = 15,8762$ veces menor que la del átomo de oxígeno. De igual forma, el peso atómico del mercurio, igual a 200,61, indica que la masa del átomo de mercurio es $\frac{200,61}{16,0000} = 12,538$ veces mayor que la masa del átomo de oxígeno y $\frac{200,61}{1,0078} = 199,06$ veces mayor que la del átomo de hidrógeno**).

El peso relativo de las moléculas, referido a esta misma unidad, es igual a $\frac{1}{16}$ del peso del átomo de oxígeno y se denomina peso molecular μ .

Tomemos una masa determinada, por ejemplo, m gramos de hidrógeno, cuyo peso atómico designamos con la letra A . Estos m gramos de hidrógeno contendrán un número determinado n de átomos. Tomemos asimismo una determinada cantidad de otro elemento, cuyo peso atómico sea A' , de forma que contenga también n átomos. La masa de los n átomos de este segundo elemento será, evidentemente, $\frac{A'}{A}$ veces mayor que la masa de los átomos de hidrógeno. Por consiguiente, la masa de esta cantidad del elemento en cuestión será igual a $m' = m \frac{A'}{A}$. De aquí se deduce que podemos decir también: que si entre las masas de los diversos elementos que se toman existe la misma relación que entre sus pesos atómicos, estas masas contienen igual número de átomos.

Se llama átomo-gramo, de cualquier elemento, la cantidad de dicho elemento cuya masa, expresada en gramos, sea numéricamente igual a su peso atómico. En este caso, basándonos en lo antedicho, tendremos, que: un átomo-gramo de cualquier elemento contiene siempre el mismo número de átomos. Este número se designa con la letra N y se conoce con el nombre de número de Avogadro.

*) En la actualidad, se ha adoptado una nueva escala de pesos atómicos basada en la unidad de carbono y definida como el $\frac{1}{12}$ de la masa de carbono ^{12}C (es decir, $^{12}\text{C} = 12,00000$).

En la presente obra todos los cálculos se basan en la unidad de oxígeno. (N. de la Edit.)

**) En la actualidad, sabemos que casi todos los elementos tienen varias clases de átomos, que sólo se diferencian entre sí por su masa (peso atómico). Estos átomos se denominan isótopos del mismo elemento (véase el t. II). Los métodos químicos para determinar los pesos atómicos proporcionan el peso atómico medio de la mezcla natural de los isótopos.

Se llama molécula-gramo, de cualquier substancia, la cantidad de dicha substancia cuya masa, expresada en gramos, es numéricamente igual a su peso molecular. Como quiera que los pesos moleculares se determinan con relación a la misma unidad (1/16 del peso del átomo de oxígeno) que los pesos atómicos, la molécula-gramo de cualquier substancia contiene tantas moléculas como átomos contiene el átomo-gramo. De donde, la molécula-gramo de cualquier substancia contiene siempre un mismo número de moléculas, el cual es igual al número de Avogadro.

La molécula-gramo se denomina frecuentemente mol. El mol es una unidad de masa que tiene un valor especial para cada cuerpo químico. Por ejemplo, para el hidrógeno molecular el mol es una unidad de masa igual a 2 g, mientras que para el oxígeno molecular es igual a 32 g.

Actualmente existen muchos procedimientos para determinar el número de Avogadro; más adelante tendremos ocasión de conocer algunos de ellos (§ 52), pero ahora nos limitaremos a dar su valor numérico:

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

El número de Avogadro representa la cantidad de partículas que contiene una masa determinada de la substancia de que se trata, es decir, un mol, y, por lo tanto, tiene una magnitud $[N] = M^{-1}$, la cual se mide en unidades que se designan por $\frac{1}{\text{mol}}$ ó mol^{-1} .

El valor del número de Avogadro nos da una idea del tamaño del «micromundo», es decir, del mundo de los átomos y de las moléculas, y nos permite comprender hasta qué punto es diminuta la estructura granular de la substancia establecida por la teoría atómico-molecular. Conociendo el número de Avogadro podemos calcular las dimensiones de las moléculas y sus masas absolutas. Tomemos, por ejemplo, 1 cm³ de agua; su masa será igual a 1 g, lo que equivale a $\frac{1}{18}$ de mol de agua; por consiguiente, 1 cm³ de agua contiene $\frac{6,02}{18} \cdot 10^{23} = 3,34 \cdot 10^{22}$ moléculas de agua. Por lo tanto, el volumen de una molécula de agua líquida será igual a $\frac{1}{3,34 \cdot 10^{22}}$ cm³ \cong $\cong 3 \cdot 10^{-23}$ cm³. Teniendo en cuenta que las moléculas de los líquidos se encuentran muy próximas entre sí, hallaremos, que las dimensiones lineales de las moléculas de agua representan de por sí una magnitud del orden de $r = \sqrt[3]{3 \cdot 10^{-23}}$ cm $\cong 3 \cdot 10^{-8}$ cm. Las dimensiones lineales de otros átomos y moléculas también son magnitudes del orden de 10^{-8} cm. Para formarnos una idea más concreta de las dimensiones de los átomos y de las moléculas, examinaremos los dos ejemplos siguientes: 1) si todos los átomos, que integran un centímetro

cúbico de cobre, se colocaran unos detrás de otros, formarían una cadena de cerca de 14 000 millones de kilómetros de longitud, es decir, una distancia casi 90 veces mayor que la que hay entre la Tierra y el Sol; 2) el microscopio electrónico permite observar microcristales cuyas dimensiones lineales son de centésimas de micra. Cada uno de estos microcristales contiene varios centenares de millares de átomos.

A pesar de que las dimensiones de los átomos son tan diminutas, la Física moderna cuenta con procedimientos para demostrar directamente que la estructura de la materia es discontinua (o como suele decirse, *discreta*) y con métodos para observar directamente átomos aislados; esto último es sólo posible en aquellos casos en que los átomos tienen una cantidad de energía suficientemente grande, es decir, cuando se mueven a grandes velocidades.

La masa m de una molécula (o de un átomo) puede hallarse partiendo de la relación:

$$m = \frac{\mu}{N}, \quad (1)$$

donde μ es el peso molecular (cuando se trata de elementos es el peso atómico) y N , el número de Avogadro.

La relación (1) nos da, para el átomo de hidrógeno, una masa $m_H = 1,675 \cdot 10^{-24}$ g. De donde hallamos, que la unidad de peso atómico, es decir, 1/16 de la masa del átomo de oxígeno, es igual a $1,662 \cdot 10^{-24}$ g. De esta forma, la masa absoluta de cualquier átomo será:

$$m = 1,662 \cdot 10^{-24} \cdot A \text{ g}, \quad (2)$$

donde A es el peso atómico del átomo cuya masa se determina.

Substituyendo en la fórmula (2) el peso atómico A por el peso molecular μ , podemos obtener la masa absoluta de cualquier molécula.

Toda una serie de observaciones nos llevan a la convicción de que en toda substancia *existe un movimiento interno continuo. Este movimiento interno representa de por sí el movimiento de las moléculas que componen la substancia en cuestión, el cual es desordenado, no se interrumpe nunca y depende exclusivamente, como veremos más adelante, de la temperatura de la substancia.*

La existencia de este movimiento se demuestra, por ejemplo, con el siguiente experimento: si dos recipientes A y B , que se comunican entre sí (fig. 108), contienen gases diferentes, por ejemplo, uno hidrógeno y otro nitrógeno, y abrimos la llave de paso C , al cabo de cierto tiempo en ambos recipientes habrá una mezcla homogénea de los dos gases. Es decir, los gases se mezclan totalmente por sí solos. Esta mezcla se produce incluso cuando el hidrógeno se encuentra en el recipiente superior A y, por consiguiente, queda excluida

toda posibilidad de que este cuerpo, como menos denso, pueda descender o de que, en general, pueda producirse la mezcla de los dos gases bajo la influencia de la gravedad.

El fenómeno descubierto por Brown en 1826 demuestra más directamente aún la existencia de un movimiento caótico de las moléculas. Brown observó al microscopio cómo unas diminutas partículas suspendidas en un líquido se encontraban en movimiento constante y desordenado; cuanto menor era la partícula, tanto más intenso era su movimiento. Este movimiento, denominado *browniano*, que no se interrumpe nunca ni depende de causas externas, es una manifestación del movimiento interno de la materia. Las moléculas del líquido, que se encuentran en movimiento, al chocar con un cuerpo sólido cualquiera le comunican cierta cantidad de movi-

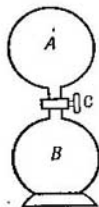


Fig. 108. Los gases que hay en los recipientes *A* y *B* comienzan a difundirse recíprocamente cuando se abre la llave de paso *C*.

miento. Si el cuerpo que se encuentra en el líquido es grande, el número de moléculas que por todas partes chocan con él es extraordinariamente elevado, pero sus golpes se compensan entre sí en cada momento, por lo que dicho cuerpo, prácticamente, continúa inmóvil. Pero cuando el cuerpo es suficientemente pequeño puede ocurrir que esta compensación no sea total, es decir, que casualmente cualquiera de sus lados reciba un número considerablemente mayor de impactos de moléculas que los demás y, como resultado, el cuerpo se pondrá en movimiento. *Las partículas brownianas realizan precisamente un movimiento de este tipo impulsadas por la acción de los golpes casuales que reciben de las moléculas.* La masa de las partículas brownianas es millares de millones de veces mayor que la de cada molécula, su velocidad es muy pequeña comparada con la de éstas, pero su movimiento tiene la propiedad de poder observarse al microscopio.

En la fig. 109 se muestran las posiciones individuales sucesivas de varias partículas brownianas, señaladas de acuerdo con las observaciones llevadas a cabo con el microscopio a intervalos determinados. Las partículas suspendidas en un gas realizan también movimientos brownianos.

Por consiguiente, la materia no sólo tiene estructura granular, es decir, no sólo está formada por partículas independientes entre sí, sino que estas partículas se encuentran constantemente en movimiento. De aquí se deduce, que la teoría de la constitución de la materia es de por sí una *teoría cinético-molecular*. Esta teoría fue

desarrollada primeramente por M. V. Lomonósov para explicar las propiedades de la materia en sus diversos estados de agregación. Después, la teoría cinético-molecular se utilizó principalmente para explicar las propiedades de la materia en su estado de agregación más simple, es decir, en estado gaseoso. No obstante, antes de pasar a exponer los fundamentos de la teoría cinético-molecular, examinaremos las leyes empíricas a que se sujetan los gases.

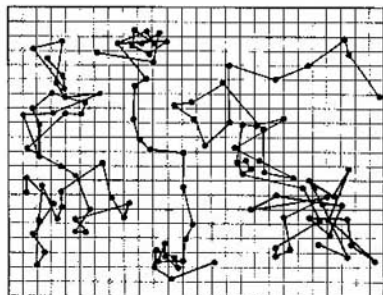


Fig. 109. Posiciones sucesivas de tres partículas brownianas señaladas cada 30 segundos.

§ 44. **Leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac. Determinación de la temperatura.** Los gases tienen la propiedad de llenar por completo las vasijas en que se encuentran y de ejercer presión sobre las paredes que limitan dichas vasijas. La presión p es una magnitud física que numéricamente es igual a la fuerza que actúa perpendicularmente a la unidad de superficie. Por consiguiente, si la fuerza que actúa normalmente a la superficie S es igual a f_n , tendremos que:

$$p = \frac{f_n}{S}. \quad (1)$$

En el sistema *CGS* se toma como unidad de presión p la *baria*, que es igual a la presión que ejerce 1 dina sobre una superficie de 1 cm² perpendicular a ella*).

En el sistema internacional *MKS* se toma como unidad la presión que ejerce 1 newton sobre 1 m² de superficie perpendicular a la dirección de dicha fuerza. Esta unidad se representa por N/m²; es evidente que 1 N/m² = 10 barias. Para medir la presión se utilizan también las siguientes unidades: 1) la *atmósfera técnica* (at), igual a la presión de 1 kgf/cm²; 2) la *atmósfera física* (atm), igual a la presión de 1,033 kgf/cm²; 3) *el torr*, que es la presión que ejerce una columna de mercurio de 1 mm de altura (torr o mm Hg). La

* En meteorología se suele emplear una unidad llamada bar, que es 10⁶ veces mayor que la indicada (N. del T.).

presión de 760 torr es igual a una atmósfera física. A continuación damos el cuadro de equivalencias mutuas entre estas unidades:

$$1 \text{ atm} = 1,033 \text{ at} = 1033 \text{ gf/cm}^2 = 760 \text{ torr} = \\ = 1033.981 \text{ barias} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ barias.}$$

Cualquier cantidad de gas se caracteriza por las cuatro magnitudes siguientes: 1) su masa m , 2) el volumen que ocupa V , 3) la presión a que se encuentra p , 4) su temperatura t ; todas estas magnitudes se encuentran en mutua dependencia y al variar una de ellas, por regla general, varían todas las demás. La fórmula que regula las relaciones entre todas estas magnitudes se llama *ecuación de estado*.

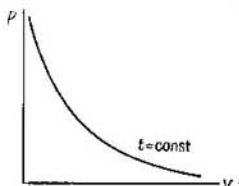


Fig. 110. Isoterma de Boyle-Mariotte.

Antes de dar la expresión de la ecuación general de estado de los gases, trataremos de otras leyes empíricas más simples, referentes al caso en que dos de las cuatro magnitudes indicadas se mantienen constantes.

A temperatura constante, la presión que experimenta una masa determinada de gas es inversamente proporcional a su volumen (ley de Boyle-Mariotte).

$$pV = \text{const} \text{ (cuando } m \text{ y } t \text{ son constantes).} \quad (2)$$

La curva que relaciona gráficamente p con V , para una masa m dada y una temperatura t constante, es una hipérbola equilátera (fig. 110). Como esta curva se refiere a una temperatura constante, se llama *isoterma*.

La ley de Boyle-Mariotte es aproximada, como se señaló ya en el § 2. A grandes presiones todos los gases se comprimen menos de lo que expresa la ley de Boyle-Mariotte. Sin embargo, la mayoría de los gases, a temperaturas próximas a la del ambiente y a presiones que no difieran mucho de la atmosférica, cumplen la ley de Boyle-Mariotte con una exactitud bastante grande.

A continuación vamos a referirnos a las leyes que relacionan entre sí la presión o el volumen del gas con su temperatura. No obstante, es conveniente determinar con anterioridad de qué manera se mide la propia temperatura. El calentamiento o enfriamiento de los cuerpos, es decir, sus cambios de temperatura, influyen en casi todas sus cualidades físicas: varían sus dimensiones lineales, cambian sus cualidades elásticas, su conductividad eléctrica, etc. Cualquiera de estas variaciones puede utilizarse para medir la temperatura. Histó-

ricamente, como sabemos, se ha establecido el método de medición de la temperatura por la variación que experimenta el volumen del mercurio, valiéndose de los llamados termómetros de mercurio. Sin embargo, el procedimiento generalmente descrito de graduar el termómetro de mercurio se reduce a dividir su escala *en partes iguales, suponiendo de antemano* que el volumen del mercurio varía linealmente con respecto a las variaciones de la temperatura t . Pero si llenamos el termómetro con otro líquido y hacemos que dos de sus puntos coincidan con los correspondientes del termómetro de mercurio (por ejemplo, con el punto «0», correspondiente a la temperatura de fusión del hielo, y con el punto «100», correspondiente a la de ebullición del agua), y después dividimos su escala en partes iguales, veremos que las indicaciones de este termómetro para las temperaturas intermedias (aunque se diferencien poco) no coincidirán con las del termómetro de mercurio. De esta forma, la escala de temperaturas establecida depende de la substancia («termométrica») cuyas variaciones de volumen nos sirven para medirlas. Como la elección de dicha substancia (el mercurio) ha sido casual, también resulta casual la propia escala de temperaturas. Aunque no contamos todavía con ninguna base teórica para la elección de la substancia termométrica, podemos admitir que, en calidad de ésta, debe elegirse aquella cuyas propiedades restantes se rijan por las leyes más simples. Es decir, para substancia termométrica se puede elegir el gas que mejor cumple la ley de Boyle-Mariotte. El Comité Internacional de Pesas y Medidas decidió, en 1877, elegir como substancia termométrica el hidrógeno y practicar las mediciones de temperatura con un termómetro lleno de este gas, *considerando las variaciones de la temperatura proporcionales a las de la presión del hidrógeno*, cuyo volumen se mantiene constante al calentarlo o enfriarlo.

De esta forma, *se postula que la presión del hidrógeno varía linealmente con la temperatura:*

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t), \quad (3)$$

donde p_t es la presión del hidrógeno a la temperatura t ; p_0 , esta misma presión a cero grados; y α , un coeficiente constante. *La igualdad (3), referida al hidrógeno, sirve para determinar la escala de temperaturas* (es decir, la llamada *escala empírica de temperaturas*). Si consideramos que la temperatura de fusión del hielo es igual a 0° y que la temperatura de ebullición del agua, a la presión atmosférica, es igual a 100° (*escala de Celsius o centígrada*), el coeficiente α tendrá el valor numérico de $\frac{1}{273,13} = 0,0036613$ grados⁻¹.

Una vez establecido el procedimiento a emplear cuando se miden las temperaturas, podemos hacernos la pregunta: ¿cómo dependen la presión y el volumen de cualquier gas de su temperatura? *Las leyes empíricas de Gay-Lussac nos dan esta dependencia.*

1. A volumen constante, la presión de una masa de gas dada varía en relación lineal con la temperatura:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha_p t). \quad (4)$$

2. A presión constante, el volumen de una masa determinada de gas varía en relación lineal con la temperatura:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_V t). \quad (5)$$

El coeficiente α_p se llama coeficiente térmico de presión, y el α_V , coeficiente térmico de dilatación cúbica. Las correlaciones (4) y (5) son aproximadas para todos los gases a excepción del hidrógeno, el cual, por definición, cumple exactamente la correlación (4). El valor de los coeficientes también es aproximadamente igual para todos los gases:

$$\alpha_V = \alpha_p = \alpha = \frac{1}{273} \text{ grados}^{-1}. \quad (6)$$

En la tabla II se dan los valores empíricos del producto pV para algunos gases reales, a temperatura constante y diferentes presiones p . Para construir la tabla se tomó 1 litro de cada gas a 0°C y a 1 atm. De esta forma, para cada uno de los gases a $p = 1 \text{ atm}$, el producto pV es igual a la unidad. Según la ley de Boyle-Mariotte este producto debería conservar su valor a cualquier presión.

Tabla II

Valores del producto pV a 0°C para distintas p

p_{atm}	pV			
	H_2	N_2	O_2	Aire
1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
100	1,0690	0,9941	0,9265	0,9730
200	1,1380	1,0483	0,9140	1,0100
500	1,3565	1,3900	1,1560	1,3400
1000	1,7200	2,0685	1,7355	1,9920

Como puede verse en la tabla II, en el intervalo de presiones comprendido entre 1 atm y 100 atm la discrepancia con la ley de Boyle-Mariotte no es muy grande: el producto pV conserva un valor próximo a la unidad. Sin embargo, para el hidrógeno este valor resulta algo mayor que la unidad, mientras que para el N_2 , O_2 , y el aire, es un poco menor que ésta. Esto quiere decir que el hidrógeno se comprime algo menos de lo que exige la ley de Boyle-Mariotte, mientras que los gases restantes se comprimen un poco más.

Pero a la presión de 1 000 atm todos los gases discrepan mucho de dicha ley (esta discrepancia llega a ser de dos veces y pico para

el nitrógeno), comprimiéndose menos de lo que por ella se podía esperar.

Las diferencias son aún mayores cuando las presiones son muy altas.

Por ejemplo, a la presión de 15 000 kgf/cm² el volumen del nitrógeno es 16 veces mayor que el que debería tener según la ley de Boyle-Mariotte.

También son muy notorias las discrepancias de los gases reales con la ley de Gay — Lussac.

Tabla III
Valores de los coeficientes α_p y α_v para los gases

Gas	$\alpha_p \cdot 10^7$	$\alpha_v \cdot 10^7$
H ₂	36 613	36 600
He	36 601	36 582
N ₂	36 744	36 732
CO ₂	37 262	37 414
Aire.	36 750	36 760

Como vemos en la tabla III, los valores de α_p y α_v no coinciden para un mismo gas; para el anhídrido carbónico la diferencia entre α_p y α_v alcanza un 0,4%. También existen ciertas diferencias entre los coeficientes α_p y α_v de los distintos gases.

Finalmente, los valores de α_p y α_v resultan algo diferentes para un mismo gas, según sea el intervalo de temperaturas en que se hayan determinado.

De acuerdo con las fórmulas (4) y (5) tenemos, que

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t}, \quad \alpha_v = \frac{V - V_0}{V_0 t},$$

donde p_0 y V_0 son la presión y el volumen a 0° C y p y V estas mismas magnitudes a la temperatura t . Midiendo p y V , por ejemplo, a $t = 50^\circ\text{C}$, hallaremos el valor medio de α_p y α_v para el intervalo de temperaturas comprendido entre 0 y 50° C. Por la ley de Gay-Lussac los valores de α_p y α_v no deberían depender de la temperatura t que se tomase.

Pero como muestra la tabla IV, con relación al aire, en la práctica también se observa una pequeña discrepancia en el cumplimiento de esta condición de la ley antedicha.

Como puede verse, esta diferencia es muy pequeña, sobre todo para α_p . No obstante, un termómetro de gas, lleno de aire en lugar de hidrógeno, daría ciertos errores al medir las temperaturas.

Un gas hipotético que cumpla exactamente las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay—Lussac y que se caracterice por los valores $\alpha_p = \alpha_v = \alpha = \frac{1}{273,13} \cong \frac{1}{273}$, se llama *gas perfecto* o *gas ideal*. Las cua-

Tabla IV
Valores de α_p y α_V para el aire, a $p=1$ atm,
para diferentes intervalos de temperatura

	Intervalos de temperatura (°C)			
	0-50°	0-100°	0-150°	0-200°
$\alpha_p \cdot 10^{-6}$	3675	3675	3674	3674
$\alpha_V \cdot 10^6$	3676	3674	3673	3672

lidades del «gas perfecto» no son más que aproximaciones más o menos exactas a las cualidades de los gases reales.

Llamando Δp a la variación $p_t - p_0$ de la presión del gas, por la fórmula (4) obtenemos:

$$\Delta p = p_0 \alpha t, \tag{4a}$$

y si en la fórmula (5) designamos por ΔV la variación del volumen

$$\Delta V = V_0 \alpha t. \tag{5a}$$

De la fórmula (4a) se deduce, que al elevar la temperatura de un gas perfecto en 1° C, su presión (a volumen constante) aumenta en $\frac{1}{273}$ de la presión que tenía a 0° C.

De la misma manera, por la fórmula (5a) tenemos que al elevar la temperatura de un gas perfecto en 1° C, su volumen (a presión constante) aumenta en $\frac{1}{273}$ del volumen que tenía a 0° C.

La relación entre la presión del gas y su temperatura, a volumen constante, se representa gráficamente por una recta que corta al eje de ordenadas en un punto, el cual corresponde al valor de p_0 (fig. 111, a). Esta línea se llama *isocora*, lo que quiere decir, que se refiere a volúmenes constantes.

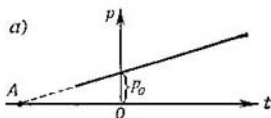
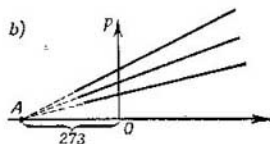


Fig. 111. a) La relación de dependencia entre la presión del gas p y la temperatura se representa por una recta (isocora); b) todas las isocoras, correspondientes a cualquier cantidad de gas, cortan el eje de abscisas en un mismo punto A.



Para masas de gas distintas, p_0 tendrá valores distintos y las isocoras representarán una familia de rectas, que cortará al eje de ordenadas a diferentes alturas (fig. 111, b); sin embargo, todas estas

rectas cortarán al eje de abscisas en un mismo punto A , cuyo valor será $t = -\frac{1}{\alpha} \cong -273^\circ \text{C}$, puesto que por la fórmula (4) $p_t = 0$ cuando $t = -\frac{1}{\alpha}$, cualquiera que sea el valor de p_0 .

De igual manera, la relación entre el volumen del gas y su temperatura, a presión constante, se representa gráficamente por una recta que corta el eje de ordenadas en un punto, el cual corresponde al valor de V_0^p (isobara).

Para masas de gas distintas obtenemos una familia de rectas que cortan al eje de ordenadas a diferentes alturas, pero que tienen

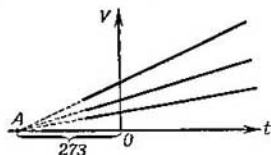


Fig. 112. Todas las rectas, correspondientes a cualquier cantidad de gas, que representan cómo depende el volumen V de éste de su temperatura t , cortan el eje de abscisas en un mismo punto A .

un punto de intersección A , situado en el eje de abscisas, donde $t = -\frac{1}{\alpha} \cong -273^\circ \text{C}$ (fig. 112).

De las figuras 111, b y 112 se deduce, que las fórmulas que expresan la dependencia que existe entre la presión o el volumen del gas y la temperatura pueden simplificarse trasladando el origen de coordenadas al punto A . Efectivamente, introduciendo una nueva escala de temperaturas, cuyos grados tengan la misma magnitud que los de la escala centígrada, pero cuyo cero se encuentre a -273°C (y representando por T la temperatura en dicha escala), tendremos:

$$T = t + 273^\circ \text{C}, * \quad (7)$$

de donde $t = T - 273^\circ \text{C} = T - \frac{1}{\alpha}$, y de acuerdo con la (4)

$$p_T = p_0 \left[1 + \alpha \left(T - \frac{1}{\alpha} \right) \right],$$

es decir

$$p_T = p_0 \alpha T. \quad (8)$$

Análogamente tendremos que

$$V_T = V_0 \alpha T. \quad (9)$$

Esta escala de temperaturas lleva el nombre de Kelvin y sus grados se representan por $^\circ \text{K}$. Por la fórmula (8) tenemos, que la presión del gas a volumen constante es directamente proporcional a la temperatura por la escala de Kelvin. Análogamente, por la fórmula (9),

*) Más exactamente, $T = t + 273,15^\circ \text{C}$.

el volumen del gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura por la escala de Kelvin. Cuando $T = 0$, por las fórmulas (8) y (9) obtenemos que $p = 0$ y $V = 0$ respectivamente; pero en la práctica el volumen del gas nunca puede llegar a ser igual a cero.

Esta absurda deducción es el resultado de una extrapolación incorrecta de las leyes de Gay-Lussac a temperaturas excesivamente bajas; porque cualquier gas real se transforma en líquido y se solidifica antes de alcanzar la temperatura $t = -273^{\circ} \text{C}$. No obstante, la escala de Kelvin y el valor de la temperatura cero de la misma tienen un sentido físico determinado, como veremos más adelante. Por esto, la escala de Kelvin se denomina frecuentemente *escala absoluta* y el cero de dicha escala (que se encuentra a $-273,13^{\circ} \text{C}$), *cero absoluto*.

§ 45. Ecuación de estado de los gases perfectos. Densidad de los gases. Sea una masa determinada de gas m , que ocupe un volumen V_1 , y que se encuentre a la presión p_1 y a la temperatura T_1 . Supongamos que, en otro estado, esta misma masa de gas se caracteriza por el volumen, presión y temperatura V_2 , p_2 y T_2 . Establezcamos, sobre la base de las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac, la relación que existe entre V_1 , p_1 , T_1 y V_2 , p_2 , T_2 .

Para esto, partiendo del estado V_1 , p_1 , T_1 , empezamos por calentar el gas a presión constante p_1 , hasta la temperatura T_2 . El volumen del gas pasará a ser V' , y por la fórmula (9) del § 44 tendremos:

$$V' = V_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (1)$$

Como resultado de este calentamiento, el gas se encontrará en un estado que se caracterizará por el volumen V' , la presión p_1 y la temperatura T_2 , por lo cual, podemos hacer que pase al estado definitivo V_2 , p_2 , T_2 , variando por vía isoterma su volumen, para lo que, según la ley de Boyle-Mariotte, tendremos:

$$p_1 V' = p_2 V_2.$$

Poniendo en esta expresión el valor de V' de la fórmula (1), obtenemos:

$$p_1 V_1 \frac{T_2}{T_1} = p_2 V_2 \quad \text{o} \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2},$$

de donde se deduce, que al variar el estado de una masa de gas dada, la magnitud $\frac{pV}{T}$ permanece constante:

$$\frac{pV}{T} = B. \quad (2)$$

La ecuación (2) fue deducida (en 1834) por el ingeniero francés Clapeyron, el cual desempeñó durante muchos años el cargo de

profesor en el Instituto de vías de comunicación de San Petersburgo. El valor numérico de la constante B de esta ecuación depende de la cantidad de gas que se toma y de las unidades en que se miden p , V y T .

Según la ley de Avogadro, las moléculas-gramo de los distintos gases, a igualdad de presión y temperatura, ocupan el mismo volumen. A la temperatura $t = 0^\circ \text{C}$ y a la presión $p = 1 \text{ atm}$, la molécula-gramo de cualquier gas ocupa un volumen igual a 22,41 l.

De aquí se deduce, que si la correlación (2) no se refiere a una cantidad cualquiera de gas, sino a un mol, la constante B tendrá un mismo valor para todos los gases.

Esta constante universal para todos los gases se designa con la letra R y se denomina constante de los gases. Poniendo en la fórmula (2), en lugar de V , el volumen molar V_0 (es decir, el volumen de una molécula-gramo de gas), obtenemos

$$pV_0 = RT. \quad (3)$$

El volumen molar V_0 tiene las dimensiones L^3/mol y se mide en l/mol o en cm^3/mol . La fórmula (3) es la ecuación de estado. En realidad esta ecuación sólo la satisfacen los gases perfectos, mientras que para los gases reales es únicamente aproximada, lo mismo que las leyes de Boyle-Mariotte y Gay-Lussac de las que se deriva. Por esta razón es de hecho la ecuación de estado de los gases perfectos.

La ecuación (3), que es una generalización de la (2), fue establecida por D. I. Mendeléiev, el cual la dio a conocer por primera vez en la asamblea de la Sociedad Físico-Química Rusa en 1874, publicándola después en 1875. Por esto, en adelante llamaremos a la expresión (3) fórmula de Mendeléiev-Clapeyron.

El valor numérico de R se puede deducir partiendo de que, cuando $t = 0^\circ \text{C}$, es decir, cuando $T = 273^\circ \text{K}$ y $p = 1 \text{ atm}$, el volumen de un mol $V_0 = 22,4 \text{ l/mol}$, de donde

$$R = \frac{pV_0}{T} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} \text{ l atm/grado mol} = 0,082 \text{ l atm/grado mol}. \quad (4)$$

El valor de R en el sistema CGS se obtiene expresando la presión p en barias y el volumen molar V_0 en cm^3/mol :

$$R = \frac{1033 \cdot 981 \cdot 22,4 \cdot 10^3}{273} \text{ barias cm}^3/\text{grado mol} = \\ = 8,31 \cdot 10^7 \text{ ergios/grado mol}. \quad (4a)^*$$

La denominación de la unidad de medida de la constante de los gases, ergios/grado mol, procede de que la baria = dina/cm², de donde la baria cm³ = dina cm = ergio.

*) Más exactamente

$$R = 8,313 \cdot 10^7 \text{ ergios grado mol} = 0,08204 \text{ l atm/grado mol}.$$

La fórmula (3), que solamente es válida para un mol de gas, puede generalizarse con facilidad para cualquier masa. Para esto, se representa por μ el peso molecular del gas; entonces, si a una presión y temperatura determinadas, un mol de gas ocupa un volumen molar V_0 , m gramos de gas ocuparán a esta misma presión y temperatura un volumen $V = \frac{m}{\mu} V_0$. De donde se deduce que, para m gramos de gas, a la presión y temperatura dadas, la expresión pV/T también será m/μ veces mayor que la constante de los gases R , pero como pV/T permanece constante para todos los cambios del gas, tendremos que, en general, para m gramos de gas

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{\mu} R, \text{ de donde } pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (5)$$

La fórmula (5) es de por sí una generalización de la de Mendeléiev-Clapeyron, aplicable a cualquier masa m de cualquier gas; en este caso, la constante R es la misma para todos los gases y su valor numérico es el que se da en la expresión (4) ó (4a).

La fórmula (5) relaciona las cuatro magnitudes m , p , V y T , que caracterizan la cantidad de gas dada. Conociendo tres de estas magnitudes, la fórmula (5) nos permite calcular la cuarta.

Partiendo de esta fórmula (5) se determina directamente la densidad del gas:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}. \quad (6)$$

De esta forma, la densidad del gas resulta ser directamente proporcional a su peso molecular y a su presión e inversamente proporcional a su temperatura absoluta.

En los gases se utiliza frecuentemente la densidad relativa, es decir, la relación que existe entre la densidad del gas dado ρ y la densidad ρ_0 de un gas determinado, que se considera como patrón, tomado a la misma presión y temperatura que el gas que se examina. En este caso

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}, \quad \rho_0 = \frac{p\mu_0}{RT},$$

de donde la densidad relativa

$$\rho' = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\mu}{\mu_0}. \quad (7)$$

La densidad relativa se toma generalmente con relación al hidrógeno, para el cual $\mu_0 = 2$ aproximadamente; por consiguiente, la densidad relativa:

$$\rho'_{H_2} = \frac{1}{2} \mu. \quad (7a)$$

Esta fórmula permite establecer el peso molecular de los gases midiendo su densidad relativa con respecto al hidrógeno.

Examinemos unos ejemplos sobre el empleo de la fórmula de Mendeléiev — Clapeyron y sobre la determinación de la densidad de los gases.

Ejemplo 1. ¿Qué volumen, en litros, ocupará 1 g de nitrógeno ($\mu = 28$) a la presión de 380 mm Hg y temperatura de 27° C?

Solución. Por la fórmula (5) tenemos:

$$V = \frac{mRT}{\mu p}$$

Reducimos la presión p de mm Hg a atmósferas:

$$p = \frac{380}{760} \text{ atm} = 0,5 \text{ atm.}$$

Reducimos la temperatura a la escala de Kelvin:

$$T = t + 273^\circ = 300^\circ,$$

y tomamos para la constante de los gases el valor

$$R = 0,082 \text{ l atm/grado mol,}$$

entonces

$$V = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 300}{28 \cdot 0,5} \text{ l} = 1,75 \text{ l.}$$

Ejemplo 2. ¿A qué es igual la densidad del hidrógeno ($\mu = 2$) a 0°C y a la presión de 1 atm?

Solución. Por la fórmula (6):

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}$$

Si todas las magnitudes que entran en el segundo miembro de esta expresión se toman por el sistema *CGS*, es decir, μ en g/mol; p , en barías; R , en ergios/grado mol y T , en grados Kelvin; ρ resultará en g/cm³.

Si empleamos el sistema mixto siguiente: R en l atm/grado mol; μ , en g/mol; p , en atm y T , en grados Kelvin; ρ resultará en g/l, es decir, en un sistema en el cual se toma como unidad de densidad un cuerpo cuyo gramo-masa tiene el volumen de 1 l.

Es evidente, que del valor numérico de la densidad en g/l podemos pasar al valor numérico de la misma en g/cm³ dividiendo el primero de ellos por 1000. Es decir, este ejemplo puede resolverse por dos procedimientos:

1) reducimos la presión a barías: $p = 1 \text{ atm} = 1033,981 \text{ barías} = = 1,013 \cdot 10^6 \text{ barías}$, y tenemos

$$\rho = \frac{2 \cdot 1,013 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 273} \text{ g/cm}^3 = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3;$$

2) empleamos el sistema mixto indicado anteriormente, y entonces

$$\rho = \frac{2 \cdot 1}{0,082 \cdot 273} \text{ g/l} = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ g/l} = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3.$$

§ 46. Conceptos fundamentales de la teoría cinética de los gases. La densidad de los gases en condiciones normales (es decir, a 0°C y a la presión de 1 atm) es aproximadamente 1 000 veces menor que

la de los líquidos. En los líquidos las moléculas están en estrecho contacto unas con otras, de donde puede deducirse, que las distancias que hay entre las moléculas de los gases son aproximadamente $\sqrt[3]{1000}$, es decir, decenas de veces mayores que las dimensiones de las propias moléculas. Por lo tanto, puede considerarse, que todo gas es un conjunto de moléculas separadas entre sí por intervalos suficientemente grandes. Las moléculas se mueven en desorden, recorriendo libremente el espacio que media entre dos choques consecutivos entre sí o con las paredes de la vasija que contiene el gas. Las fuerzas que ejercen las moléculas entre sí, salvo en el momento de los choques, son tan pequeñas que pueden despreciarse. Las moléculas no pierden energía cuando chocan entre sí o con las paredes, es decir, cumplen las leyes de los choques entre esferas perfectamente elásticas. Este modelo mecánico del gas, considerado como un conjunto de moléculas esféricas elásticas, que se mueven libre y desordenadamente, está demasiado simplificado, pero permite explicar las principales cualidades de los gases. Más adelante veremos cómo hay que desarrollar este modelo para que se ajuste más exactamente a las propiedades de los gases reales. Las cualidades de los gases reales no se pueden explicar partiendo exclusivamente de conceptos mecánicos. Teniendo en cuenta lo dicho en el § 31 sobre los límites que existen en la utilización de la mecánica clásica, en general, debemos plantearnos la pregunta de hasta qué punto es posible emplear en este modelo la concepción de las moléculas como partículas que se mueven según las leyes de la mecánica clásica.

En el § 31 dimos a conocer la relación, según la cual, la indeterminación de la coordenada Δx y de la componente de la velocidad Δv_x deben satisfacer la desigualdad:

$$\Delta x \cdot \Delta v_x > \frac{h}{m}.$$

Apliquemos esta correlación a la molécula que se mueve en un gas en condiciones normales. En calidad de gas podemos tomar el nitrógeno, cuya molécula tiene una masa $m = 4,7 \cdot 10^{-28}$ g. Como veremos más adelante, las moléculas que se encuentran en estas condiciones tienen unos recorridos medios, sin chocar con otras moléculas, del orden de 10^{-5} cm y una velocidad del orden de 400 m/s. Por lo tanto, para poder hablar del carácter del movimiento de las moléculas, hay que tener la posibilidad de fijar sus posiciones con una exactitud mínima $\Delta x \sim 10^{-6}$ cm. Entonces, según el principio de la incertidumbre, la indeterminación de la velocidad será:

$$\Delta v_x \sim \frac{h}{m} \cdot \frac{1}{\Delta x} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{4,7 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{-6}} \text{ cm/s} \cong 1,4 \cdot 10^2 \text{ cm/s},$$

es decir, cerca de 1/3% de la velocidad.

De esta forma, dentro de los límites de precisión que necesitamos, podemos considerar la molécula como una partícula en el sentido ordinario de la palabra. A presiones muy elevadas, cuando las moléculas se encuentran mucho más cerca unas de otras (y hay que tomar para Δx valores más pequeños), o a temperaturas muy bajas, cuando es pequeña la velocidad de las propias moléculas, estas consideraciones no sirven.

El modelo del gas como conjunto de partículas que se mueven libremente permite, en primer lugar, explicar directamente la propiedad que tienen los gases de llenar totalmente las vasijas que los

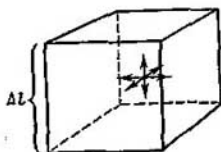


Fig. 113. Promediación del movimiento de las moléculas en un recipiente cúbico.

contienen y de penetrar unos en otros (difusión). Los choques de las moléculas son los que originan la presión del gas sobre las paredes de las vasijas que lo contienen.

La idea de explicar la presión del gas sobre las paredes, como resultado de los choques de las moléculas, fue propuesta en 1738 por Daniel Bernoulli, académico de San Petersburgo. En los años 1744—1748, M. V. Lomonósov elaboró y desarrolló la teoría atómico-molecular de la constitución de la materia, demostró por primera vez la veracidad de la teoría cinético-molecular del calor y explicó desde este punto de vista muchos fenómenos. El ulterior desarrollo de la teoría cinético-molecular de los gases, que no se produce hasta mediados del siglo XIX, se debe a los trabajos de toda una serie de físicos, entre los que destacan Clausius, Boltzmann y Maxwell.

Calculemos ahora la presión que se origina como resultado del choque de las moléculas con las paredes del recipiente. Figurémonos un recipiente en forma de cubo, cuya arista tiene una longitud Δl (fig. 113), y que dentro de ella se mueven desordenadamente n moléculas, cuyas dimensiones despreciamos. Como el movimiento de las moléculas es completamente desordenado*), el efecto de sus choques con las paredes será igual al que se produciría si $1/3$ de la totalidad de dichas moléculas se moviera en línea recta entre las paredes delantera y trasera del cubo, $1/3$ entre las paredes superior e inferior y otro $1/3$ entre las paredes derecha e izquierda. Si tomamos aisladamente una molécula lanzada perpendicularmente hacia una de las paredes, por ejemplo, hacia la delantera, con una velocidad v ,

*) Es decir, carente de toda dirección privilegiada. (N. del T.)

al llegar a ella rebotará hacia atrás y, como resultado, su cantidad de movimiento variará en la magnitud $m \cdot v - m(-v) = 2mv$, donde m es la masa de la molécula; esta variación de la cantidad de movimiento determina el impulso de la fuerza que, por parte de la pared, actúa sobre la molécula durante el golpe:

$$\Delta f \cdot \delta t = 2mv,$$

donde Δf es la fuerza del golpe y δt , el tiempo que dura el mismo. Por la tercera ley de Newton, sobre la pared actuará una fuerza numéricamente igual a Δf . Al rebotar en una pared, la molécula saldrá lanzada hacia la pared opuesta, de donde será también despedido y volverá a la primera pared, después de transcurrir un tiempo determinado Δt . La fuerza media $\bar{\Delta f}$, que actúa sobre la pared durante el tiempo que transcurre entre dos choques consecutivos de la molécula, se determina partiendo de que su impulso $\bar{\Delta f} \cdot \Delta t$ debe ser numéricamente igual al impulso de la fuerza Δf que actúa durante el tiempo del golpe δt , de donde

$$\bar{\Delta f} \cdot \Delta t = 2mv. \quad (1)$$

La magnitud Δt representa el tiempo que necesita la molécula para, después de rebotar en la pared delantera del cubo, desplazarse hasta la pared trasera del mismo y regresar a la anterior, de donde

$$\Delta t = \frac{2 \cdot \Delta l}{v}$$

Poniendo este valor de Δt en (1), obtenemos

$$\bar{\Delta f} = \frac{mv^2}{\Delta l}$$

Este es el valor medio, con relación al tiempo, de la fuerza de los choques de una molécula. Las diferentes moléculas se mueven con velocidades distintas, v_1, v_2, v_3, \dots , y la fuerza total de los choques de todas ellas con la pared será

$$\bar{f} = \frac{mv_1^2}{\Delta l} + \frac{mv_2^2}{\Delta l} + \frac{mv_3^2}{\Delta l} + \dots + \frac{mv_{n'}^2}{\Delta l},$$

donde n' es el número de moléculas que se mueven entre las paredes delantera y trasera. Sacando factor común—la magnitud constante $\frac{m}{\Delta l}$ —y multiplicando y dividiendo el segundo miembro de la igualdad por n' , tendremos

$$\bar{f} = \frac{n' \cdot m}{\Delta l} \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{n'}^2}{n'}$$

La magnitud

$$\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{n'}^2}{n'} = \bar{v}^2$$

representa el valor medio de los cuadrados de las velocidades de las moléculas o, en otras palabras, el cuadrado de la velocidad cuadrática media (o velocidad eficaz). De donde

$$\bar{f} = \frac{n' \cdot m}{\Delta t} \bar{v}^2.$$

El número de moléculas que se mueven entre las paredes delantera y trasera puede considerarse igual, como ya dijimos, a $1/3$ del número total de moléculas n , y, por consiguiente,

$$\bar{f} = \frac{1}{3} \frac{n}{\Delta t} \cdot m \bar{v}^2.$$

Dividiendo los dos miembros de esta igualdad por Δl^2 , tendremos

$$\frac{\bar{f}}{\Delta l^2} = \frac{1}{3} \frac{n}{\Delta l^3} \cdot m \bar{v}^2, \quad (2)$$

pero Δl^2 es el área de la pared del cubo, por consiguiente, $\bar{f}/\Delta l^2$ será la presión p que sufre dicha pared, y Δl^3 es el volumen del cubo, de donde tenemos, que $n/\Delta l^3$ será igual al número de moléculas n_0 que existen en la unidad de volumen; en definitiva, la igualdad (2) toma el aspecto

$$p = \frac{1}{3} n_0 \cdot m \bar{v}^2. \quad (3)$$

Es decir, la presión p que ejerce el gas sobre las paredes de la vasija se determina por el número de moléculas n_0 que hay en la unidad de volumen, por la masa m de las moléculas y por el valor medio del cuadrado de sus velocidades v . La fórmula (3) puede tomar otro aspecto si dividimos y multiplicamos por 2 su segundo miembro, entonces

$$p = \frac{2}{3} n_0 \left(\frac{m \bar{v}^2}{2} \right), \quad (4)$$

pero

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \bar{w}$$

es la energía cinética media del movimiento de traslación de una molécula, de donde

$$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{w}, \quad (4a)$$

es decir, la presión del gas puede expresarse también mediante la energía cinética media del movimiento de traslación de sus moléculas.

La fórmula (3), o su equivalente (4a), se conoce con el nombre de *fórmula fundamental de la teoría cinética de los gases*.

Multiplicando los dos miembros de la fórmula (4a) por el volumen de un mol de gas V_0 , obtenemos

$$pV_0 = \frac{2}{3} n_0 V_0 \bar{w},$$

pero $n_0 V_0$ es el número de moléculas que hay en el volumen molar V_0 , es decir, el número de moléculas de un mol de gas; este número es igual al número de Avogadro: $n_0 V_0 = N$, de donde

$$pV_0 = \frac{2}{3} N \bar{w},$$

pero $pV_0 = RT$, donde T es la temperatura del gas por la escala de Kelvin y R la constante de los gases, de donde

$$pV_0 = \frac{2}{3} N \bar{w} = RT. \quad (5)$$

La fórmula (5) relaciona directamente la energía cinética media \bar{w} del movimiento de traslación de las moléculas con las magnitudes macroscópicas que caracterizan el gas, es decir, con su presión, volumen y temperatura. De la fórmula (5) deducimos que

$$\bar{w} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} T; \quad (6)$$

como quiera que R y N son magnitudes constantes, la magnitud

$$k = \frac{R}{N} \quad (7)$$

también es constante y se denomina *constante de Boltzmann*.

El valor numérico de la constante de Boltzmann es

$$k = \frac{8,31 \cdot 10^7}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ ergios/grado} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ergios/grado}.$$

Poniendo en la fórmula (6) la constante de Boltzmann, obtenemos

$$\bar{w} = \frac{3}{2} kT. \quad (6a)$$

Las fórmulas (6) y (6a) muestran que *la energía cinética media del movimiento de traslación de las moléculas depende exclusivamente de la temperatura y es directamente proporcional a la temperatura absoluta T* .

De esta forma, la escala de temperaturas absolutas (de Kelvin) adquiere un sentido físico directo. Según la fórmula (6a), el movimiento de traslación de las moléculas cesa totalmente a la temperatura de cero absoluto. Sin embargo, aún con este cero absoluto se conservan algunas formas de movimiento dentro de las moléculas y de los átomos, de modo que el movimiento interno de la materia no se detiene totalmente ni cuando la temperatura es de cero absoluto.

to. Más adelante veremos que en la práctica es imposible conseguir el cero absoluto.

Las deducciones indicadas nos permiten determinar no sólo la energía cinética media del movimiento de traslación de las moléculas, sino también toda una serie de magnitudes que caracterizan la naturaleza cinético-molecular del gas.

De la fórmula (6) podemos obtener el valor medio del cuadrado de la velocidad de las moléculas:

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{mN},$$

pero m es la masa de una molécula y N , el número de moléculas que hay en un mol; de donde mN es el peso molecular μ , por lo tanto, la velocidad cuadrática media del movimiento de traslación de las moléculas será:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (8)$$

es decir, la velocidad cuadrática media del movimiento de traslación de las moléculas es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta del gas e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular.

Cuando la unidad de volumen contiene un número de moléculas igual a n_0 , por la fórmula (4a) obtenemos

$$n_0 = \frac{3p}{2\bar{w}};$$

poniendo en esta igualdad el valor de \bar{w} que nos da la fórmula (6a) hallamos

$$n_0 = \frac{p}{kT}. \quad (9)$$

De la fórmula (9) se deduce que, a igualdad de presión y temperatura, todos los gases tienen el mismo número de moléculas en la unidad de volumen (este mismo resultado se deduce también directamente de la ley de Avogadro). En condiciones normales, es decir, cuando $p = 1$ atm y $T = 273^\circ$ K, en 1 cm³ de cualquier gas habrá

$$n_0 = 2,683 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

moléculas; este número lleva el nombre de Loschmidt.

Para mejor asimilación del orden de las magnitudes que caracterizan la teoría cinético-molecular de los gases, ofrecemos varios ejemplos numéricos.

Ejemplo 1. ¿Cuántas moléculas de gas debe haber en la unidad de volumen para que, a la temperatura de 27° C, la presión que ejerzan sobre las paredes de la vasija sea igual a una baria?

S o l u c i ó n. Por la fórmula (9):

$$n_0 = \frac{p}{kT} = \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \text{ cm}^{-3} = 2,42 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3},$$

es decir, en 1 cm³ deben encontrarse 2,42 · 10¹³ moléculas.

E j e m p l o 2. Hallar la velocidad cuadrática media de las moléculas de nitrógeno ($\mu = 28$) a las temperaturas: a) $t = 1000^\circ \text{C}$; b) $t = 0^\circ \text{C}$ y c) $t = -270^\circ \text{C}$.

S o l u c i ó n. Poniendo en la fórmula (8) $R = 8,31 \cdot 10^7$ ergios/grado mol, $\mu = 28$ g/mol y $T = 1273^\circ \text{K}$, obtenemos:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 1273}{28}} \text{ cm/s} = 1,06 \cdot 10^5 \text{ cm/s} = 1060 \text{ m/s}.$$

Procediendo análogamente resolvemos los otros dos casos: b) $\sqrt{\bar{v}^2} = 493$ m/s; c) $\sqrt{\bar{v}^2} = 51$ m/s. Es decir, cuando las temperaturas no son demasiado bajas, la velocidad de las moléculas de los gases es extraordinariamente grande. A la temperatura ambiente las moléculas alcanzan la velocidad de una bala de fusil.

E j e m p l o 3. ¿A qué es igual, expresada en ergios, la energía cinética media del movimiento de traslación de las moléculas de un gas a las temperaturas: a) $t = 1000^\circ \text{C}$, b) $t = 0^\circ \text{C}$ y c) $t = -270^\circ \text{C}$?

S o l u c i ó n. Por la fórmula (6a) tenemos, que a $t = 1000^\circ \text{C}$, es decir a $T = 1273^\circ \text{K}$:

$$\bar{w} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1273 \text{ ergios} = 2,63 \cdot 10^{-13} \text{ ergios};$$

análogamente, para los otros casos hallamos:

b) $\bar{w} = 5,65 \cdot 10^{-14}$ ergios y c) $\bar{w} = 6,21 \cdot 10^{-16}$ ergios. Es decir, a pesar de sus grandes velocidades, la energía cinética media de cada molécula es muy pequeña, incluso a temperaturas de 1000°C . Esto es consecuencia de que la masa de estas moléculas aisladas es también muy pequeña.

§ 47. Presiones parciales de las mezclas de gases. De acuerdo con la fórmula fundamental de la teoría cinética de los gases [fórmula (4a), § 46], la presión del gas es

$$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{w}, \quad (1)$$

donde n_0 es el número de moléculas que contiene la unidad de volumen, y \bar{w} , la energía cinética media a la temperatura dada T . La fórmula (1) no depende de la clase de moléculas, puesto que todas las moléculas a la temperatura dada T tienen la misma energía cinética media \bar{w} .

Supongamos que el gas en cuestión no es homogéneo, sino una mezcla de gases diferentes, en la cual, por unidad de volumen, el número de moléculas del primer gas es igual a n_{01} ; el del segundo, n_{02} ; el del tercero, n_{03} y así sucesivamente.

En este caso, el número total de moléculas por unidad de volumen n_0 será

$$n_0 = n_{01} + n_{02} + n_{03} + \dots$$

y por la fórmula (1), la presión que ejerce sobre las paredes de la vasija toda la mezcla será

$$p = \frac{2}{3} n_{01} \bar{w} + \frac{2}{3} n_{02} \bar{w} + \frac{2}{3} n_{03} \bar{w} + \dots \quad (2)$$

pero, es evidente que

$$p_1 = \frac{2}{3} n_{01} \bar{w}$$

es la presión que ejercería el primer gas si fuera el único contenido en la vasija, en la misma cantidad que interviene en la mezcla. Análogamente

$$p_2 = \frac{2}{3} n_{02} \bar{w}$$

es la presión que ejercería el segundo gas si fuera el único contenido en la vasija, en la misma cantidad que interviene en la mezcla, etc.

Las presiones p_1 , p_2 , p_3 , etc., se llaman *presiones parciales*. Por la fórmula (2) tenemos

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (3)$$

La fórmula (3) representa la llamada *ley de Dalton*: cuando se trata de gases perfectos, la suma de las presiones parciales es igual a la presión total de la mezcla.

De la ley de Dalton se desprende lo siguiente: si varios gases perfectos (que se encuentran a igual presión p , pero que ocupan compartimientos separados cuyos volúmenes sean V_1 , V_2 , V_3 , ...), se ponen en mutuo contacto quitando los tabiques que los separan, una vez que se mezclan entre sí por completo, gracias a la difusión, su presión total no varía; en otras palabras, cuando se mezclan gases perfectos a presión constante, su volumen total no varía, es decir, sus volúmenes se adicionan.

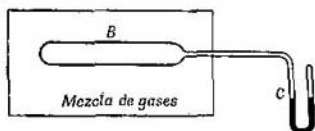
Esta última circunstancia puede comprobarse por medio de un experimento directo. Pero la medición directa de las presiones parciales en una mezcla de gases es difícil. Esta medición puede efectuarse si se dispone de un tabique permeable a uno de los gases e impermeable a todos los demás (es decir, un tabique *semipermeable*). Por ejemplo, una lámina de platino caldeada deja pasar fácilmente al hidrógeno pero es casi impermeable a los demás gases. El gas que pasa a través del tabique equilibra su presión parcial por ambos lados del mismo.

Figurémonos una vasija de platino cerrada B (fig. 114), caldeada después de hacer en ella el vacío. Supongamos que en estas condiciones la vasija B está rodeada de una mezcla gaseosa de hidrógeno y otro gas cualquiera (químicamente inactivo con relación al hidrógeno, como el argón, por ejemplo). En este caso el hidrógeno penetrará en la vasija de platino caldeado B , hasta que la presión que ejerce

sobre las paredes de ella no se iguale por ambos lados. Esto ocurrirá cuando la presión del hidrógeno dentro de la vasija *B* sea igual a su presión parcial fuera de ella, es decir, en la parte donde se encuentran los gases mezclados. De esta forma se puede medir directamente la presión parcial del hidrógeno valiéndose del manómetro *C*.

Este experimento puede hacerse también de la forma siguiente: se empieza por llenar de un gas cualquiera, por ejemplo, de argón, a una misma presión p_0 , la vasija *B* y el espacio que la rodea. Después, se sustituye el argón que hay fuera de la vasija por una mezcla de argón e hidrógeno, cuya presión también sea igual a p_0 , mientras

Fig. 114. Esquema del experimento para hallar la presión parcial del hidrógeno.



que la presión parcial del hidrógeno que hay en ella sea p_1 . Entonces, si se caldean las paredes de la vasija *B*, el hidrógeno comienza a penetrar en ella, mientras que el argón exterior no puede hacer lo mismo. Como resultado se obtiene una diferencia de presiones entre la mezcla gaseosa que se encuentra fuera de la vasija *B* y la que hay dentro de ella. La presión que se establece dentro de la vasija *B* es igual a $p_0 + p_1$, es decir, mayor que la presión p_0 en la magnitud p_1 . Esta presión «complementaria» p_1 nos sirve de medida de la presión parcial del hidrógeno en la mezcla.

En los gases reales y en los vapores se observan ciertas discrepancias con la ley de Dalton, las cuales fueron estudiadas minuciosamente por B. B. Golitsin en el año 1890.

§ 48. Energía interna del gas. Grados de libertad. Como dijimos en el § 46, la teoría cinética de los gases nos lleva a una conclusión muy importante: las moléculas del gas se mueven desordenadamente y la energía cinética media de su movimiento de traslación \bar{w} a una temperatura T , es igual a

$$\bar{w} = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N} \right) T = \frac{3}{2} kT, \quad (1)$$

donde R es la constante de los gases; N , el número de Avogadro y $k = \frac{R}{N}$, la constante de Boltzmann. De esta forma, la energía cinética de la traslación de las moléculas depende exclusivamente de la temperatura T , puesto que las demás magnitudes que intervienen en la expresión (1) son constantes. Al calentar o enfriar un gas, es decir, al comunicarle o sustraerle cierta cantidad de calor, varía la energía cinética de sus moléculas.

La energía cinética del movimiento desordenado de las moléculas de un gas perfecto determina su *energía interna*. Pero cuando se trata de gases reales, como veremos más adelante, hay que tener también en cuenta la energía potencial recíproca de dichas moléculas, puesto que la energía interna de los gases reales representa de por sí la suma de la energía cinética del movimiento de las moléculas y de su energía potencial.

La *energía cinética del movimiento de las moléculas*, en general, no se reduce a la energía cinética de su *traslación*, sino que puede estar integrada también por la *energía cinética de su rotación* y de sus *vibraciones*.

Para calcular la energía que se invierte en las diferentes formas de movimiento de las moléculas hay que introducir el concepto de *grados de libertad*.

Por *grados de libertad de un cuerpo* se entiende, el número de *coordenadas independientes que hay que tomar, para determinar la posición de dicho cuerpo en el espacio*. Así, por ejemplo, un *punto material* tiene tres grados de libertad, puesto que su posición en el espacio se determina por tres coordenadas, por ejemplo, las coordenadas, x, y, z , del sistema de coordenadas cartesianas.

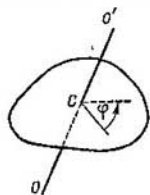


Fig. 115. Los sólidos tienen seis grados de libertad.

La posición de un sólido (fig. 115) puede determinarse conociendo: 1) la posición de su centro de gravedad C en el espacio, 2) la dirección de un eje determinado OO' , y 3) el ángulo de giro del sólido alrededor de este eje, con relación a una posición inicial determinada. Para determinar la posición del centro de gravedad hay que tomar tres coordenadas x, y, z . Para establecer la dirección del eje OO' en el espacio hay que conocer dos coordenadas más, por ejemplo, los dos ángulos θ y ψ , que forma con dos de los tres ejes coordenados. Finalmente, el ángulo de giro del sólido alrededor del eje OO' se determina por otra coordenada (el ángulo ϕ de la fig. 115).

De esta forma, el sólido tiene seis grados de libertad.

Pero si algunas partes del sólido pueden desplazarse (vibrar) con relación a otras, para examinar estos movimientos hay que introducir grados de libertad complementarios, además de los ya indicados. Y al contrario, si el sólido, por cualquier causa (por ejemplo, por ser completamente simétrico) no gira con respecto a un eje determinado, tendrá menos de seis grados de libertad, o mejor dicho, cinco.

La esfera, que no está sometida a rotación y solamente posee movimiento de traslación, puede considerarse como un punto material con tres grados de libertad.

Cada molécula de gas tiene un número determinado de grados de libertad, tres de los cuales corresponden a su movimiento de traslación en el espacio.

La premisa fundamental de la teoría cinética de los gases es la suposición de que el movimiento de las moléculas se desarrolla en absoluto desorden; este desorden no sólo se refiere al movimiento de traslación, sino también a todas las demás formas de movimiento de las moléculas (rotación, vibraciones). Ninguna de estas formas de movimiento predomina sobre las demás, por lo que es natural suponer, que a cada grado de libertad de las moléculas le corresponde, por término medio, una misma cantidad de energía \bar{w} . Esto que acabamos de indicar se conoce con el nombre de *principio de la equipartición de la energía entre los grados de libertad*. Partiendo de este principio, es fácil obtener la energía media w_0 correspondiente a un grado de libertad. Al movimiento de traslación de las moléculas, con sus tres grados de libertad, le corresponde por la fórmula (1) la energía

$$\bar{w} = \frac{3}{2} kT,$$

de donde a un grado de libertad le corresponderá una energía media

$$\bar{w}_0 = \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} \left(\frac{R}{N} \right) T. \quad (2)$$

Supongamos ahora que el gas está formado por moléculas iguales, y que cada una de ellas tiene i grados de libertad; en este caso, a cada molécula (con todos sus grados de libertad) le corresponderá, por término medio, la energía

$$\bar{w} = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \left(\frac{R}{N} \right) T. \quad (3)$$

Para obtener la energía interna total del gas hay que multiplicar este valor de \bar{w} por el número de moléculas que lo integran. Si referimos la energía interna a un mol de gas, obtendremos su valor U_0 multiplicando \bar{w} por el número de Avogadro N , de donde

$$U_0 = \frac{i}{2} RT. \quad (4)$$

Por la fórmula (4) vemos que la energía interna de un gas se expresa por medio del número de grados de libertad i de sus moléculas y de su temperatura absoluta T . De esta forma, la energía interna de una cantidad dada de gas perfecto sólo depende de su temperatura T y en ella no influyen ni el volumen, ni, por consiguiente,

la presión. Cuando los gases son reales, la energía interna total, que, como ya indicamos, está integrada por la energía cinética del movimiento de las moléculas y por su energía potencial, depende también del volumen que ocupa el gas. Pero la energía interna de un gas real no se limita a las formas mecánicas de la energía (véase el § 49).

§ 49. **Calor específico de los gases.** Aplicando el concepto de la energía interna, podemos hallar la expresión del calor específico.

Se entiende por *calor específico* c de una sustancia cualquiera, una magnitud física numéricamente igual a la cantidad de calor que hay que comunicar a la unidad de masa de dicha sustancia para elevar su temperatura en 1°C .

Junto con el calor específico nos ocuparemos del *calor molecular* C o *calor específico molar*. Se entiende por calor molecular o calor específico molar C de un cuerpo cualquiera, una magnitud física numéricamente igual a la cantidad de calor que hay que comunicar a un mol de este cuerpo para que su temperatura aumente en 1°C . Evidentemente, entre los calores molecular C y específico c existe la correlación:

$$C = \mu c,$$

donde μ es el peso molecular del cuerpo dado.

Cuando se trata de gases hay que distinguir en qué condiciones se calientan, por ejemplo, a volumen constante V o a presión constante p .

Examinemos el caso del calentamiento de un gas a volumen constante V .

En este caso, el trabajo de las fuerzas externas es igual a cero y todo el calor que se comunica al gas se gasta en aumentar su energía interna U . De donde el calor molecular de este gas a volumen constante C_V es numéricamente igual a la variación de la energía interna de un mol de dicho gas U_0 al elevar su temperatura en 1°C . Como quiera que, por la fórmula (4), § 48, esta variación es igual a

$$\Delta U_0 = \frac{i}{2} R (T + 1) - \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} R,$$

para el calor molecular del gas a volumen constante, tenemos

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (2)$$

Poniendo este valor de C_V en la correlación (1) obtendremos el calor específico

$$c_V = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}. \quad (2a)$$

De la fórmula (2) se deduce, que el calor molecular de un gas a volumen constante C_V depende de los grados de libertad i de sus moléculas y del valor de la constante de los gases R .

En el § 45 dimos el valor numérico de la constante de los gases R en ergios/grado mol y en l atm/grado mol. Si utilizamos estos valores de R , obtendremos el calor específico en estas mismas unidades. Pero generalmente el calor específico se expresa por medio de la cantidad de calor que se comunica al cuerpo. La unidad de cantidad de calor es la *caloría*. Una *caloría* («pequeña» o «caloría-gramo») es igual a la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua desde 19,5 hasta 20,5°C.

Como la transmisión del calor es una forma de la transmisión de la energía y como, según la ley de la conservación, toda cantidad de calor transmitida equivale a una determinada cantidad de energía*), las calorías pueden servir no sólo para medir la cantidad de calor, sino también la energía y el trabajo. Por lo tanto, cabe preguntarse, ¿qué relación numérica existe entre la *caloría* y las demás unidades de energía? Las mediciones más exactas dan:

$$1 \text{ cal} = 4,182 \text{ julios};$$

aproximadamente podemos admitir que $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$. Valiéndonos de esta relación entre la *caloría* y el *julio*, podemos reducir fácilmente el valor de la constante R de ergios/grado mol a cal/grado mol, a saber:

$$\begin{aligned} R &= 8,313 \cdot 10^7 \text{ ergios/grado mol} = \frac{8,313 \cdot 10^7}{4,182 \cdot 10^7} \text{ cal/grado mol} = \\ &= 1,9858 \text{ cal/grado mol.} \end{aligned}$$

Aproximadamente puede tomarse $R = 2 \text{ cal/grado mol}$. Utilizando este valor de la constante de los gases R , por la fórmula (2), obtenemos el calor molecular del gas C_V en cal/grado mol.

Para poder calcular C_V nos queda por esclarecer el número de grados de libertad i que debe atribuirse a las distintas moléculas. Pero antes de detenernos en esto, deduciremos la expresión del calor molecular del gas a presión constante C_p .

Al calentarse a presión constante p , el gas se dilata; el calor exterior que se le comunica no se gasta únicamente en aumentar sus reservas de energía interna U ; sino también en realizar un trabajo A contra las fuerzas exteriores. De esta forma, el calor molecular a presión constante C_p es mayor que a volumen constante C_V en una cantidad igual al trabajo A que realiza el mol de gas, como resultado de la dilatación que experimenta al elevarse su temperatura T en 1°C a presión constante p .

$$C_p = C_V + A.$$

Para calcular este trabajo A , supongamos que un mol de gas, que se encuentra a la temperatura T y a la presión p , está encerrado

*) Véase el capítulo VIII *Principios de Termodinámica*.

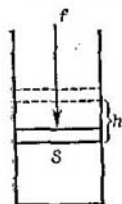
en un cilindro con émbolo (fig. 116). La fuerza exterior que sostiene al émbolo es $f = pS$, donde S es el área de la superficie frontal del émbolo. Al calentar el gas a presión constante p , en 1°C , este se dilata y el émbolo se eleva una altura h ; al ocurrir esto el gas realiza un trabajo

$$A = f \cdot h = p \cdot Sh,$$

pero $Sh = \Delta V_0$, donde ΔV_0 es el aumento del volumen del gas, por consiguiente

$$A = p \cdot \Delta V_0. \quad (4)$$

El aumento del volumen del gas podemos hallarlo por la ecuación de estado de los gases perfectos. A la temperatura T y la presión p , el volumen de un mol de gas V_0 es igual a



$$V_0 = \frac{R}{p} T.$$

Fig. 116. El trabajo que realiza el gas es igual a fh .

A la temperatura $(T + 1)^\circ$ y a la misma presión p , el volumen V'_0 será:

$$V'_0 = \frac{R}{p} (T + 1),$$

por consiguiente, el aumento del volumen de un mol de gas al aumentar su temperatura en 1°C será

$$\Delta V_0 = V'_0 - V_0 = \frac{R}{p} (T + 1) - \frac{R}{p} T = \frac{R}{p}.$$

Poniendo este valor de ΔV_0 en (4), hallamos el trabajo A que realiza un mol de gas, como resultado de la dilatación que experimenta al calentarse en 1°C a presión constante p :

$$A = R.$$

Es decir, el trabajo A , que buscábamos, es igual a la constante de los gases R . Colocando este valor de A en (3), hallamos la relación que existe entre los calores moleculares del gas a presión constante C_p y a volumen constante C_v :

$$C_p = C_v + R. \quad (5)$$

De donde, valiéndonos de la fórmula (2), obtenemos la expresión de C_p por medio del número de grados de libertad de las moléculas del gas

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (6)$$

Aprovechando la relación (1) existente entre los calores específico y molecular, hallamos

$$c_p = c_v + \frac{R}{\mu} \quad (5a)$$

o

$$c_p = \frac{i+2}{2} \cdot \frac{R}{\mu}. \quad (6a)$$

De las fórmulas (2) y (6) ó (2a) y (6a) obtenemos

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i}. \quad (7)$$

La relación entre los calores moleculares y específicos a presión y a volumen constantes $C_p/C_v = c_p/c_v$ se designa con la letra γ ; esta relación depende exclusivamente del número de grados de libertad de las moléculas que componen el gas.

Para adjudicar a las moléculas un número determinado de grados de libertad, hay que partir de un modelo concreto de molécula. Hasta ahora hemos admitido que la molécula es como una esfera; si consideramos que esta molécula esférica es incapaz de girar, le podemos adjudicar tres grados de libertad. En este caso, valiéndonos del valor de $R = 1,9858$ cal/grado mol, obtenemos por las fórmulas (2), (6) y (7):

$$i = 3 \left\{ \begin{array}{l} C_v = \frac{3}{2} R = 2,979 \text{ cal/grado mol} \cong 3 \text{ cal/grado mol,} \\ C_p = \frac{5}{2} R = 4,965 \text{ cal/grado mol} \cong 5 \text{ cal/grado mol,} \\ \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,67. \end{array} \right.$$

Como demuestran los resultados de las mediciones que se recogen en la tabla V, estos valores de los calores moleculares son ciertos para el helio y el argón, los cuales son gases *monoatómicos* y, por consiguiente, están formados por partículas que son de por sí átomos aislados y no grupos de átomos unidos en forma de moléculas. Es decir, cuando se trata de *gases monoatómicos*, los calores moleculares calculados de acuerdo con la teoría cinética de los gases y sus valores obtenidos experimentalmente para los gases reales, coinciden entre sí con bastante exactitud cuando el número de grados de libertad de las moléculas se toma igual a tres.

Para los gases *diatómicos*, como son el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno, el monóxido de carbono, etc., se puede tomar el modelo siguiente: dos átomos, *A* y *B*, unidos rígidamente entre sí de manera, que sus centros se encuentran a una distancia invariable l (fig. 117) el uno del otro.

Tabla V

Valores experimentales de los calores moleculares de algunos gases

Gas	C_V	C_p	γ
Helio, He	2,98	5,00	1,67
Argón, Ar	2,98	5,07	1,65
Hidrógeno, H ₂	4,87	6,87	1,41
Nitrógeno, N ₂	4,96	6,84	1,41
Oxígeno, O ₂	4,99	6,90	1,40
Monóxido de carbono, CO	5,01	7,01	1,40
Vapor de agua, H ₂ O	6,65	8,65	1,31
Metano, CH ₄	6,51	8,51	1,30
Cloroformo, CHCl ₃	15,2	17,2	1,13
Alcohol etílico, C ₂ H ₆ O	18,9	20,9	1,11

Como quiera que ninguno de estos dos átomos entra en rotación, hay que admitir que este modelo no gira con respecto al eje OO' , que pasa por los centros de ambos átomos. Por esto, a la molécula

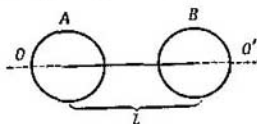


Fig. 117. Modelo de una molécula diatómica.

diatómica deben atribuírsele *cinco grados de libertad*. Entonces, por las fórmulas (2), (6) y (7):

$$i = 5 \left\{ \begin{array}{l} C_V = \frac{5}{2} R = 4,965 \text{ cal/grado mol} \cong 5 \text{ cal/grado mol,} \\ C_p = \frac{7}{2} R = 6,951 \text{ cal/grado mol} \cong 7 \text{ cal/grado mol,} \\ \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,40. \end{array} \right.$$

Por la tabla V puede verse que estos datos coinciden, con bastante exactitud, con los valores de los calores específicos molares que se observan para el hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y monóxido de carbono; por lo tanto, a las moléculas de estos gases diatómicos hay que atribuirles efectivamente cinco grados de libertad.

Si consideramos las moléculas más complejas (*triatómicas y poliatómicas*) como partículas sólidas asimétricas, tendremos que atribuirles seis grados de libertad.

En este caso, para sus calores moleculares obtenemos:

$$i = 6 \left\{ \begin{array}{l} C_V = \frac{6}{2} R \cong 6 \text{ cal/grado mol,} \\ C_P = \frac{8}{2} R \cong 8 \text{ cal/grado mol,} \\ \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{8}{6} = 1,33. \end{array} \right.$$

En la tabla V puede verse que estos valores se aproximan a los datos experimentales correspondientes al vapor de agua y al metano, mientras que para moléculas tan complejas como el cloroformo, CHCl_3 , y el alcohol etílico, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, el calor molecular resulta mucho mayor.

Pero las moléculas en forma de partículas sólidas no pueden tener más de seis grados de libertad, por lo cual, para aquellas moléculas complejas cuyo calor molecular C_V es mayor que seis, hay que tomar en consideración, además de los grados de libertad correspondientes a su traslación y rotación, los correspondientes a sus vibraciones.

La teoría desarrollada de las capacidades caloríficas molares se funda totalmente en ideas clásicas, que tienen en cuenta únicamente las formas mecánicas del movimiento de las moléculas, y es solamente aproximada. Según esta teoría tendríamos, por ejemplo, que todos los gases diatómicos, cuyas moléculas tienen cinco grados de libertad, deberían tener exactamente el mismo calor molecular C_V a volumen constante. El número de grados de libertad solamente puede ser entero, y la variación de este número de grados en una unidad debería producir una variación de $\frac{1}{2} R = 0,993$ cal/grado mol en el calor molecular. Pero por la tabla V vemos que los calores moleculares de los gases diatómicos son algo diferentes. Estas diferencias superan los errores de observación y, por consiguiente, son reales. Por otra parte, son mucho menores que $\frac{1}{2} R$. La teoría anteriormente expuesta no puede explicar estas diferencias. Según esta misma teoría, el calor molecular de los gases no depende de su temperatura: *pero los experimentos demuestran que, en realidad, el calor molecular depende de ella: el calor molecular de todas las sustancias es menor a bajas temperaturas.*

Por ejemplo, para el hidrógeno gaseoso tenemos:

$T^\circ \text{K}$. . .	197°	90°	40°
C_V	4,38	3,25	2,98

Como puede verse, a baja temperatura, $T = 40^\circ \text{K}$, es decir, a $t = -233^\circ \text{C}$, el calor molecular del hidrógeno es mucho menor que el que obtuvimos partiendo de la teoría clásica, atribuyendo a la molécula diatómica de hidrógeno cinco grados de libertad; este calor molecular es aproximadamente igual a $\frac{3}{2}R$. Por el contrario, a temperaturas muy altas los valores resultan ser mayores que los calculados. Es decir, la teoría clásica solamente da buenos resultados a temperaturas medias. Esto se explica, porque las ideas clásicas

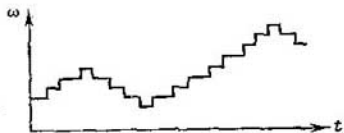


Fig. 118. Variación de la energía de rotación (o vibratoria) de las moléculas; esta energía varía a saltos.

no son aplicables a moléculas y átomos independientes. La verdadera teoría de la capacidad calorífica molar nos la da la mecánica cuántica.

De acuerdo con los puntos de vista clásicos, la energía w_0 , correspondiente a cualquier grado de libertad, puede variar continuamente. Pero según la teoría de los cuantos, la energía de la rotación de las moléculas, lo mismo que la energía de sus vibraciones, puede variar exclusivamente a saltos; la representación gráfica de la energía de rotación o de vibración w con relación al tiempo t , es una línea escalonada (fig. 118). Para la energía de rotación de las moléculas diatómicas ordinarias (nitrógeno, oxígeno) estos escalones representan de por sí magnitudes del orden de 10^{-15} ergios. La energía media correspondiente a un grado de libertad $\frac{1}{2}kT$, a $T = 300^\circ \text{K}$, es igual a $\bar{w} = 2,17 \cdot 10^{-14}$ ergios; es decir, que los escalones de la energía de rotación de las moléculas, a la temperatura ordinaria, son pequeños en comparación con la energía media correspondiente a un grado de libertad. Gracias a esto, el calor molecular puede calcularse desde el punto de vista clásico. Pero a bajas temperaturas, cuando la propia energía \bar{w}_0 es comparable a la magnitud de los escalones de energía, los puntos de vista clásicos son inaplicables.

En estas condiciones resulta que la energía de rotación de las moléculas deja de variar con la temperatura. Como consecuencia, el calor molecular de todos los gases a bajas temperaturas tiende al valor de $C_V = \frac{3}{2}R$.

Además, cuando las temperaturas son bajas, el cálculo del valor medio de la energía, por la teoría de los cuantos, es diferente que

por la clásica (puesto que hay que tener en cuenta la llamada «degradación» del gas).

Finalmente, a temperaturas muy bajas el gas se hiela y se solidifica, y el calor molecular de los cuerpos sólidos, como veremos más adelante, tiende a cero cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto.

En cuanto a la energía de las vibraciones se refiere, sus escalones son mucho mayores: para moléculas no muy complejas, son del orden de $2 \cdot 10^{-18}$ ergios, es decir, aproximadamente diez veces mayores que la energía media \bar{w}_0 , correspondiente a un grado de libertad a la temperatura ordinaria. Gracias a esto, a la temperatura ordinaria podemos no tener en cuenta la energía de las vibraciones, puesto que ésta influye únicamente a temperaturas elevadas*). Para las moléculas complejas los escalones de la energía vibratoria pueden ser menores, y, entonces, el papel de esta energía de las moléculas se deja sentir también a temperaturas medias.

En la fig. 119 se ve cómo varía el calor molecular de un gas diatómico con la temperatura. A temperatura elevada tienen importancia las vibraciones (a ellas les corresponden dos grados de liber-

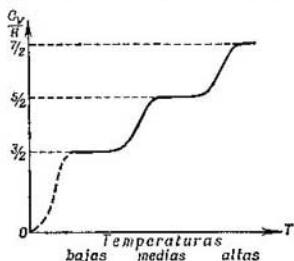


Fig. 119. Variación del calor molecular de un gas diatómico con la temperatura.

tad, véase el § 93) y el calor molecular $C_V = \frac{7}{2} R$; a temperaturas medias $C_V = \frac{5}{2} R$ y a temperaturas muy bajas $C_V = \frac{3}{2} R$. La parte punteada de la curva, tendente a cero, indica las variaciones del calor molecular después de la solidificación del gas.

Al calcular la relación entre el calor molecular de los gases poliatómicos y la temperatura, cuando ésta es muy elevada, hay que tener en cuenta también la disociación de las moléculas. Por ejemplo, al disociarse una molécula diatómica aparecen dos átomos, cada uno de ellos con tres grados de libertad. Cuando se produce la diso-

*) La teoría cuántica de las moléculas demuestra, que en éstas existe la llamada energía nula de vibración, la cual no desaparece ni a la temperatura de cero absoluto. Sin embargo, el escalón de energía vibratoria siguiendo al «nulo» se encuentra a tanta altura, que sólo hay que tenerlo en cuenta a temperaturas muy altas. De esta forma, aunque a temperaturas bajas y medias las vibraciones no cesan por completo en las moléculas, tampoco dependen de la temperatura y, por consiguiente, no influyen en la capacidad calorífica.

ciación completa de un gas diatómico, éste se transforma en una mezcla de dos gases monoatómicos, la suma de cuyos calores moleculares será igual a $\frac{6}{2} R$.

Por esta razón, la variación del calor molecular de un gas diatómico, a altas temperaturas, se diferenciará en realidad de la representada en la fig. 119.

§ 50. **Distribución de las velocidades. Ley de Maxwell.** En el § 46 examinamos solamente el valor medio del cuadrado de la velocidad de las moléculas. Pero en realidad, las moléculas se mueven a velocidades distintas y para cada temperatura T existe una velocidad v_p más probable. Las moléculas cuya velocidad es mucho mayor o mucho menor que la más probable son raras.

Como el movimiento de las moléculas es completamente desordenado, no es posible plantearse la cuestión de cuántas moléculas tienen exactamente la velocidad dada v , puesto que, en general, estas moléculas pueden no existir en un momento dado. Sin embargo, puede plantearse la cuestión de determinar el número de moléculas cuyas velocidades están comprendidas en un determinado intervalo de velocidades, por ejemplo, aquellas cuyo valor se encuentra entre dos velocidades dadas v_1 y v_2 . La ley de distribución de las velocidades fue deducida por Maxwell, el cual, valiéndose del cálculo de probabilidades, determinó el número de moléculas Δn , cuyas velocidades se encuentran comprendidas en el intervalo existente entre una velocidad dada v y otra $v + \Delta v$.

La ley de Maxwell es más fácil de formular introduciendo el concepto de velocidad relativa

$$u = \frac{v}{v_p}, \quad (1)$$

donde v es la velocidad dada y v_p , la velocidad más probable de las moléculas del gas en cuestión a la temperatura dada. Según la ley de Maxwell, el número de moléculas Δn cuyas velocidades relativas están comprendidas entre u y $u + \Delta u$, (donde Δu debe tomarse pequeño con relación a u), es igual a

$$\Delta n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \cdot e^{-u^2} u^2 \Delta u, \quad (2)$$

donde n es el número total de moléculas del gas que se examina.

La velocidad más probable v_p , según los cálculos de Maxwell, es igual a

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (3)$$

donde μ es el peso molecular del gas; T , su temperatura absoluta y R , la constante de los gases. Como $R = kN$ y $\mu = mN$ siendo

k la constante de Boltzmann; m , la masa de la molécula del gas dado y N , el número de Avogadro; la fórmula (3) puede tomar también la forma:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (3a)$$

Tomando como abscisas los valores de la velocidad relativa de las moléculas u y como ordenadas el valor de la magnitud $\frac{\Delta n}{n \cdot \Delta u}$ (llamada *función de distribución*), obtenemos la curva representada en la fig. 120. Esta curva tiene su máximo para $u = 1$, lo que corresponde a un valor de la velocidad v igual a la velocidad más probable v_p .

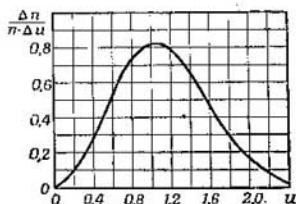


Fig. 120. La función de distribución de Maxwell.

El número relativo de moléculas $\frac{\Delta n}{n}$, cuyas velocidades están comprendidas entre u y $u + \Delta u$, es igual al producto de la ordenada de la curva por Δu , es decir, puede representarse como el área de la columna rayada de la fig. 121.

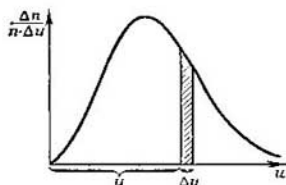


Fig. 121. El área de la columna rayada representa el número relativo de moléculas, cuyas velocidades están comprendidas en el intervalo de velocidades dado Δu .

Para dar una idea más concreta de la ley de Maxwell citaremos los datos siguientes: la velocidad más probable de las moléculas de nitrógeno ($\mu = 28$) a 148°C es igual a

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 421}{28}} \text{ cm/s} = 500 \text{ m/s.}$$

En estas condiciones la distribución de las moléculas de nitrógeno por las zonas de velocidades será la siguiente:

Zona de velocidades en m/s	Parte (en %) del número total de moléculas de nitrógeno (a $T = 421^\circ \text{K}$), cuya velocidad está comprendida entre los límites indicados
$0 < v < 100$	0,6
$100 < v < 300$	12
$300 < v < 500$	30
$500 < v < 700$	29
$700 < v < 1000$	23
$1000 < v$	5,4

De esta tabla se desprende que el 59% del número total de moléculas tiene velocidades comprendidas entre 300 y 700 m/s, es decir, en la zona correspondiente a la velocidad más probable $v_p = 500$ m/s. El número relativo de moléculas lentas ($v < 100$ m/s) y de moléculas muy rápidas es pequeño. Sin embargo, el número de moléculas cuya velocidad sobrepasa en más del doble a la más probable ($v > 1000$ m/s), alcanza un 5,4%. La velocidad más probable de las moléculas de un gas dado se determina por su temperatura, siendo mayor cuanto más alta es ésta. No obstante, en el gas existe cierto número de moléculas que se mueven a considerable velocidad aún a temperaturas no elevadas. La existencia de estas moléculas «calientes», como veremos más adelante, desempeña un papel bastante importante en el desarrollo de muchos procesos.

La curva de distribución de Maxwell permite hallar una velocidad media aritmética, para la que, como puede demostrarse, se obtiene el valor:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}. \quad (4)$$

De esta forma, comparando las tres velocidades que hemos examinado:

1) la más probable

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \cong 1,41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}},$$

2) la media aritmética

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cong 1,60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}, \text{ y}$$

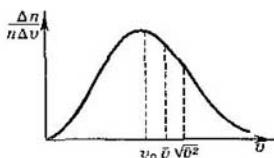
3) la media cuadrática

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \cong 1,73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}},$$

vemos, que la menor de ellas es la más probable, y la mayor, la media cuadrática (fig. 122). La relación entre estas velocidades no depende ni de la temperatura ni de la clase de gas.

Examinemos un ejemplo sobre la aplicación de la fórmula de Maxwell. Supongamos que hay que determinar qué parte de las moléculas de hidrógeno ($\mu = 2$) a $T = 300^\circ \text{K}$ tiene velocidades comprendidas en el intervalo de 1900 a 1905 m/s.

Fig. 122. Comparación de las velocidades de las moléculas: v_p es la velocidad más probable; \bar{v} , la velocidad media aritmética; y $\sqrt{\bar{v}^2}$, la velocidad media cuadrática.



Para esto, se empieza por hallar el valor de la velocidad más probable de las moléculas de hidrógeno a $T = 300^\circ \text{K}$:

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{1.8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{2}} \text{ cm/s} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ cm/s.}$$

De donde la velocidad relativa, correspondiente a la velocidad de las moléculas de hidrógeno $v = 1900 \text{ m/s}$ a la temperatura dada, será:

$$u = \frac{v}{v_p} = \frac{1,9 \cdot 10^5}{1,6 \cdot 10^5} \approx 1,2.$$

El valor de Δu se determina por la correlación $\Delta u = \frac{\Delta v}{v_p}$; y como $\Delta v = 1905 - 1900 \text{ m/s} = 5 \cdot 10^2 \text{ cm/s}$, tendremos que

$$\Delta u = \frac{5 \cdot 10^2}{1,6 \cdot 10^5} = 0,0031.$$

El valor de $\frac{\Delta n}{n \cdot \Delta u}$, correspondiente a $u = 1,2$, lo hallamos por la fig. 120, de donde tenemos:

$$\frac{\Delta n}{n \cdot \Delta u} = 0,78.$$

De donde el número relativo de moléculas, cuya velocidad está comprendida en el intervalo de velocidades de $v = 1900 \text{ m/s}$ a $v = 1905 \text{ m/s}$, será igual

$$\frac{\Delta n}{n} = 0,78 \cdot 0,0031 = 2,5 \cdot 10^{-3},$$

es decir, el 0,25 % del número total de moléculas tiene una velocidad comprendida en el intervalo indicado.

En muchos problemas concretos tiene gran importancia conocer el número de moléculas cuya velocidad es mayor que un valor dado de u . El número de estas moléculas se representa en el diagrama, que da la ley de distribución de Maxwell, como el área rayada de la fig. 123. Esta área, como función de la velocidad u , puede calcularse integrando la fórmula de Maxwell; el resultado de este cálculo puede darse en forma de tabla o de diagrama. Llamando n_u al número de moléculas cuya velocidad es mayor que la dada u , la curva de la fig. 124 nos da los valores de n_u/n en función de u . El valor 1,0 de la ordenada de esta curva para $u = 0$ significa, que todas las moléculas tienen velocidades comprendidas entre 0 e ∞ ; la ordenada 0,57 para $u = 1,0$ representa que el 57% de todas las moléculas tiene velocidades que sobrepasan a la más probable,

etc. Para las grandes u (prácticamente para $u > 3$) la magnitud n_u/n se representa aproximadamente por la siguiente fórmula:

$$\frac{n_u}{n} = 1,128u \cdot e^{-u^2}. \quad (5)$$

Examinemos otros ejemplos concretos.

Ejemplo 1. ¿Qué parte de las moléculas del gas tiene velocidad comprendida entre $1/2v_p$ y $2v_p$?

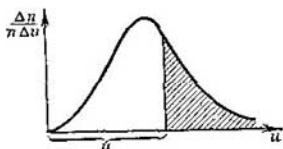


Fig. 123. El área de la figura rayada da el número relativo de moléculas cuyas velocidades son mayores que el valor u dado.

Solución. Como quiera que en este caso el intervalo de velocidades Δu es grande, no se puede emplear directamente la fórmula de Maxwell (2). Por esto, nos valemos del diagrama de la fig. 124. Para la velocidad de las

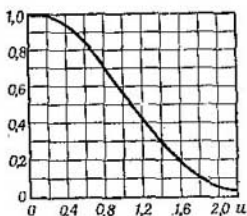


Fig. 124. Las ordenadas de esta curva dan el número relativo de moléculas cuyas velocidades son mayores que el valor dado u .

moléculas igual a $1/2$ de la más probable, la velocidad relativa es $u = 1/2$; según el diagrama de la fig. 124, a este valor de u corresponde $\frac{n_u}{n} = 0,92$, lo que significa que el 92% de todas las moléculas se mueve con velocidades que sobrepasan a $1/2v_p$. También tenemos, que la velocidad $2v_p$ corresponde a $u = 2$ y que a este valor de u le pertenecen, según el diagrama, el de $\frac{n_u}{n} = 0,05$, que quiere decir, que el 5% de todas las moléculas tienen velocidades mayores que el doble de la más probable. De estos datos se deduce que el número de moléculas cuyas velocidades se encuentran entre $1/2v_p$ y $2v_p$ constituye el $92\% - 5\% = 87\%$ de la totalidad de las moléculas del gas.

Ejemplo 2. ¿Qué parte de las moléculas tiene una energía cinética de traslación mayor que el doble de la media?

Solución. La energía cinética media es la que tiene una molécula que se mueve a la velocidad cuadrática media. Por lo tanto, la velocidad de las moléculas cuya energía cinética es igual al doble de la energía cinética media debe satisfacer la condición

$$v = \sqrt{2} \cdot \sqrt{v^2}.$$

La velocidad relativa u , correspondiente a este valor de v , es igual a

$$u = \frac{v}{v_p} = \sqrt{2} \frac{\sqrt{v^2}}{v_p},$$

pero

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad \text{y} \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}},$$

de donde obtenemos

$$u = \sqrt{2} \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{3} = 1,73.$$

Según el diagrama de la fig. 124, al valor de $u = 1,73$ corresponde el de $\frac{n_u}{n} = 0,11$, de donde se deduce, que el número de moléculas, cuya energía cinética es mayor que el doble de la media, constituyó un 11% de la totalidad de las moléculas.

La fórmula de Maxwell (2) nos da el número de moléculas cuyas velocidades se encuentran en el intervalo dado Δv , independientemente de las direcciones que dichas velocidades tengan. Pero puede plantearse un problema más concreto: ¿cuál es el número de moléculas, cuya velocidad se encuentra comprendida en un intervalo dado y que tienen una dirección determinada? Para resolver este problema introducimos en nuestro análisis el vector velocidad de las moléculas v y designamos sus componentes por v_x , v_y y v_z .

El número de moléculas, cuya velocidad tiene sus componentes v_x , v_y y v_z comprendidas respectivamente en los intervalos $v_x, v_x + \Delta v_x; v_y, v_y + \Delta v_y$ y $v_z, v_z + \Delta v_z$, es igual a

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \quad (6)$$

o

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{E_c}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \quad (6a)$$

donde

$$E_c = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} \text{ es la energía cinética de una molécula.}$$

La suposición hecha para las componentes de las velocidades v_x , v_y y v_z , limita, tanto el intervalo en que se encuentra el valor numérico de la velocidad v , como su dirección. Efectivamente, introduzcamos un sistema de coordenadas y tomemos sobre sus ejes los valores de v_x , v_y y v_z (fig. 125); el vector velocidad v estará representado en este sistema por una flecha, cuyo punto de aplicación se encontrará en el origen de coordenadas. La condición de que las componentes de las velocidades de las moléculas v_x , v_y y v_z , se encuentren en el intervalo $v_x, v_x + \Delta v_x; v_y, v_y + \Delta v_y$ y $v_z, v_z + \Delta v_z$, significa que se trata de todas aquellas moléculas cuyas velocidades v se representan en la fig. 125 como vectores que tienen sus extremos dentro de un cubo dado $\Delta \omega = \Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z$.

Si el vector velocidad de las moléculas se limita únicamente por la condición de que su valor numérico se encuentre dentro de un intervalo de velocidades dado $v, v + \Delta v$, estas velocidades se representarán como vectores (fig. 126) que tendrán todas las direcciones posibles, pero cuyas longitudes terminarán dentro de una capa esférica de radio v y de espesor Δv (*). El número de molé-

*) Para mayor claridad, en la fig. 126 se representa únicamente la sección de esta capa esférica por el plano YZ .

culas cuyas velocidades satisfacen esta condición se expresa por la fórmula (6), donde el producto $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ deberá ser sustituido por el volumen de la capa esférica citada

$$\Delta \omega = 4\pi v^2 \cdot \Delta v,$$

de donde según (6)

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 \Delta v. \quad (7)$$

Se ve fácilmente, que la fórmula (7) se convierte en la fórmula de Maxwell (2) si en ella se introduce la velocidad relativa $u = \frac{v}{v_p}$. Ambas fórmulas, (6)

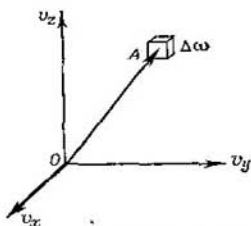
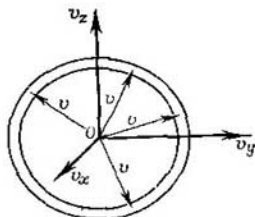


Fig. 125. Las velocidades cuyas componentes v_x , v_y y v_z están limitadas por los intervalos dados Δv_x , Δv_y , y Δv_z , se representan por vectores que tienen sus extremos dentro de un cubo $\Delta \omega = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$.

y (7), nos dan la distribución de las moléculas según sus velocidades. Solamente se diferencian entre sí por el procedimiento que se emplea para elegir los grupos de moléculas cuyo número relativo nos ocupa.

Fig. 126. Las velocidades cuyos valores numéricos están limitados por un intervalo dado se representan por vectores cuyos extremos se encuentran dentro de una capa esférica.



La fórmula (7) puede tomar otro aspecto, si en lugar de las velocidades se pone en ella la energía cinética E_c . Diferenciando la igualdad $E_c = \frac{mv^2}{2}$, obtenemos

$$dE_c = mv \, dv.$$

Sustituyendo las diferenciales dE_c y dv por pequeños intervalos de energía y velocidad, ΔE_c y Δv , hallamos

$$\Delta v = \frac{1}{mv} \Delta E_c.$$

Poniendo este valor de Δv en (7) y teniendo también en cuenta que $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$, obtenemos

$$\Delta n = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{E_c}{kT}} \cdot \sqrt{E_c} \cdot \Delta E_c. \quad (8)$$

La fórmula (8) nos da el número de partículas Δn que tienen la energía cinética correspondiente al intervalo de energía dado.

Boltzmann generalizó la ley de distribución de Maxwell (6) para el caso en que las moléculas se muevan en el campo de la gravedad (en el caso más general, en un campo de fuerzas cualquiera). En estas condiciones, la energía cinética E_c de la fórmula (6) deberá ser sustituida por la energía total de las moléculas $E = E_c + E_p$, donde E_p es la energía poten-

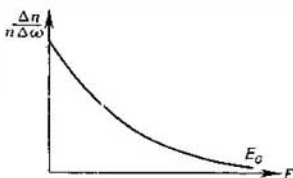


Fig. 127. Diagrama que concuerda con la ley de Boltzmann.

cial. Además, como quiera que la energía potencial, en términos generales, depende de las coordenadas, hay que referirse a un número de moléculas para las que estén limitadas a intervalos determinados no sólo las velocidades, sino también sus coordenadas. En definitiva, en lugar de la ley de distribución (6) se obtiene

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (8a)$$

La fórmula (8a) expresa la ley de distribución de Boltzmann. En la fig. 127 se representa gráficamente la relación entre $\frac{\Delta n}{n \Delta \omega}$ y E , donde $\Delta \omega = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \times \Delta y \Delta z$.

§ 51. Distribución de las partículas por alturas. La fórmula de distribución de Boltzmann permite obtener la ley de la disminución del número de partículas al aumentar la altura, en el campo de la gravedad. Figurémonos una columna vertical de gas y supongamos que todas sus partes se encuentran a igual temperatura T . En estas condiciones, la velocidad de las moléculas y su distribución por velocidades, será igual en todas partes (abajo y arriba) y estará sometida a la ley de Maxwell, que nosotros utilizaremos bajo el aspecto que presenta en la fórmula (6) del § 50.

La distribución de las partículas por energías la da la fórmula de Boltzmann (8a) del mismo párrafo:

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (1)$$

La energía total $E = E_c + E_p$, donde E_c es la energía cinética y E_p la energía potencial; en este caso, la energía potencial es la energía de las moléculas

las en el campo de la gravedad, es decir, $E_p = mgh$, donde h es la altura a que se encuentran las moléculas. Por consiguiente, (1) toma la forma:

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{E_c + mgh}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z,$$

o, pasando al número de partículas correspondientes a la unidad de volumen,

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_c}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z. \quad (2)$$

La distribución de moléculas por velocidades, a cualquier altura, se expresa por la fórmula de Maxwell (6) del § 50:

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} n_h e^{-\frac{E_c}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \quad (3)$$

donde n_h es el número de partículas por unidad de volumen a la altura h .

Las fórmulas (3) y (2) pueden concordarse si se admite que el número de moléculas por unidad de volumen n_h , a la altura h , se expresa por la correlación

$$n_h = n_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (4)$$

donde n_0 es el número de moléculas por unidad de volumen a la altura $h = 0$. Esta fórmula de n nos da la ley de distribución del número de moléculas por unidad de volumen en función de la altura: el número de moléculas por unidad de volumen n_h disminuye exponencialmente a medida que aumenta la altura (fig. 128).

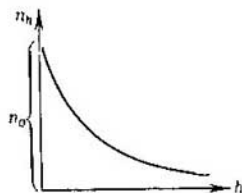


Fig. 128. Ley de la disminución del número de partículas por unidad de volumen al aumentar la altura h .

Con la fórmula (4) se puede obtener fácilmente la expresión de cómo depende de la altura la presión del gas.

La presión del gas a una altura dada es proporcional al número de partículas n por unidad de volumen [fórmula (4) § 46], de donde la ley de la disminución de la presión p al aumentar la altura h será la misma que la ley de disminución del número de partículas:

$$p_h = p_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}.$$

Como $\frac{m}{k} = \frac{\mu}{R}$, donde μ es el peso molecular del gas, y R , la constante de los gases, podemos escribir la fórmula anterior de la forma siguiente:

$$p_h = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \quad (5)$$

La fórmula (5) se llama *barométrica* y refleja cómo la presión del gas disminuye exponencialmente al aumentar la altura. Además, la fórmula (5) muestra

cómo esta disminución de la presión del gas, al aumentar la altura, depende del peso molecular: cuanto mayor es el peso molecular del gas, tanto más de prisa disminuye su presión al aumentar la altura. La fórmula (5) puede emplearse para calcular aproximadamente la presión atmosférica p_h a diferentes alturas, admitiendo que la temperatura T es igual a todas las alturas, aunque en realidad esta condición no se cumple cuando la diferencia entre ellas es considerable.

§ 52. Determinación del número de Avogadro. En todo gas que se encuentre en el campo de la gravedad, el número de moléculas por unidad de volumen disminuye al aumentar la altura. Si este número de moléculas por unidad de volumen, a una altura cero, es igual a n_0 , a una altura h será

$$n_h = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (1)$$

donde m es la masa de una molécula; g , la aceleración de la gravedad; k , la constante de Boltzmann y T , la temperatura por la escala de Kelvin [el fundamento de la fórmula (1) puede verse en el § 51].

La fórmula (1) para determinar la distribución del número de moléculas con relación a la altura, fue aplicada por Perrin a las partículas brownianas y utilizada para la determinación del número de Avogadro N . Las partículas brownianas (véase el § 43) se encuentran bajo la acción de los golpes que reciben de las moléculas que se mueven desordenadamente. Partiendo de las ideas generales sobre el carácter de estos golpes desordenados, se puede demostrar, que la *energía cinética media \bar{w} de una partícula browniana es igual a la energía cinética media de las moléculas a la temperatura dada T* , es decir,

$$\bar{w} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N} \right) T \quad (2)$$

Por lo tanto, el conjunto de las partículas brownianas reproduce exactamente el modelo de la estructura cinético-molecular del gas; aunque en este modelo las «moléculas» son tan grandes que podemos verlas al microscopio y las velocidades de sus movimientos son pequeñas, porque su masa m es muy grande en comparación con la de una molécula aislada. El conjunto de las partículas brownianas cumple todas las leyes de los gases, incluida la (1), que determina la disminución del número de partículas al aumentar la altura.

De la fórmula (2) se deduce que el número de Avogadro N es igual a

$$N = \frac{3}{2} \frac{R}{\bar{w}} \cdot T, \quad (3)$$

donde vemos que, conociendo la energía cinética media \bar{w} de una partícula browniana, a una temperatura dada T , se puede determinar directamente el número de Avogadro N . Sin embargo, los inten-

tos realizados para establecer directamente la energía cinética media de las partículas de Brown $\bar{w} = \frac{m\bar{v}^2}{2}$, por la masa m de una partícula y el valor medio del cuadrado de su velocidad \bar{v}^2 , no han dado los resultados apetecidos. Esto se explica porque, debido a lo caótico que es el movimiento de las partículas antedichas, no es posible determinar el valor medio del cuadrado de su velocidad \bar{v}^2 observándolas al microscopio. Por esto Perrin dio un pequeño rodeo y empezó por hallar la energía cinética media \bar{w} partiendo de la ley de distribución de las partículas por alturas.

Si en un líquido cualquiera hay partículas brownianas en suspensión, no todas ellas descienden hasta el fondo con el tiempo, sino que, debido al movimiento que realizan, se reparten de manera que su densidad disminuye al aumentar la altura: la cantidad de partículas será mayor junto al mismo fondo, mientras que a cierta altura habrá pocas. La ley de la distribución del número de partículas brownianas n según sea la altura h viene determinada por la fórmula (1). Esta disminución del número de partículas, al aumentar la altura, es extraordinariamente rápida (porque la masa m de cada partícula es muy grande en comparación con la masa de una molécula aislada), pudiendo apreciarse cuando las variaciones de la altura h son pequeñas fracciones de milímetro.

Poniendo en la fórmula (1), en lugar de la temperatura T , su valor por medio de \bar{w} , según la fórmula (2), obtenemos

$$n_h = n_0 \cdot e^{-\frac{3Ph}{2\bar{w}}}, \quad (4)$$

donde P es el peso de una partícula browniana; en esta fórmula (4) vemos que, por la ley de disminución del número de partículas al aumentar la altura, conociendo su masa m se puede hallar la energía cinética media \bar{w} , y conociendo el valor de \bar{w} podemos calcular por (3) el número de Avogadro N .

Perrin preparó una emulsión bastante homogénea de resina de *garcinia morilla* (gutagamba o gomaguta), centrifugándola repetidas veces hasta conseguir la formación de partículas esféricas de iguales dimensiones, del orden de una micra. Estas partículas, suspendidas en el agua, reflejaban un intenso movimiento browniano al ser observadas al microscopio. El número de partículas contenidas en el líquido disminuía a medida que aumentaba la altura. Esta disminución era muy rápida.

Para observar esta disminución se utilizó el procedimiento siguiente: en el portaobjetos (fig. 129) se practicó un hueco cilíndrico; este hueco se llenó de emulsión y se tapó con el cubreobjetos. La emulsión así preparada se observó al microscopio con poca profundidad de campo visual. Enfocando el microscopio a una determinada

capa de emulsión, se podían observar claramente las partículas que se encontraban en esa capa, pero las imágenes de las partículas situadas más arriba o más abajo resultaban desenfocadas. Desplazando el objetivo del microscopio se podían ir enfocando sucesivamente las distintas capas de la emulsión y, de esta forma, comprobar la variación del número de partículas al aumentar la altura.

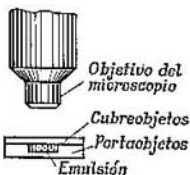
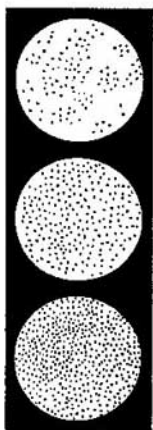


Fig. 129. Procedimiento para observar las partículas brownianas al microscopio.

En la figura 130 se representan varios microfotogramas instantáneos de las partículas brownianas tomados de diferentes capas del líquido: en la capa inferior hay muchas partículas, mientras que en la superior hay pocas. El cómputo directo del número de partículas n_h que se ven al microscopio en las capas situadas a diferentes alturas h , permite establecer la ley de su disminución al aumentar la altura. Como quiera que el número de partículas n_h que se observan en el campo visual del microscopio es proporcional al número de partículas n_h por unidad de volumen a esta misma altura, tenemos, que el número n'_h deberá satisfacer la fórmula (4).



Supongamos que el número de partículas de una capa situada a la altura h_1 sea n'_{h_1} ; por la fórmula (4)

$$n'_{h_1} = n'_0 \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{P}{w} h_1};$$

Fig. 130. Distribución de las partículas brownianas por capas a diferentes alturas. Cuanto más alta está la capa, menor es el número de partículas que hay en ella.

análogamente, para el número de partículas n'_{h_2} , que se encuentran en la capa cuya altura es h_2 , obtenemos

$$n'_{h_2} = n'_0 \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{P}{w} h_2}, \quad \text{de donde} \quad \frac{n'_{h_1}}{n'_{h_2}} = e^{-\frac{3}{2} \frac{P}{w} (h_1 - h_2)}$$

Logaritmando esta ecuación y resolviéndola con relación a \bar{w} , obtenemos

$$\bar{w} = \frac{3}{2} \frac{P(h_2 - h_1)}{\ln \frac{n'_{h_1}}{n'_{h_2}}} \quad (5)$$

Aquí, los valores de n'_{h_1} y de n'_{h_2} se hallan contando directamente el número de partículas que se ven al microscopio, y $h_2 - h_1$ es la magnitud en que hay que desplazar el objetivo del microscopio para pasar de la observación del número de partículas de la capa situada a la altura h_1 a la observación de las que se encuentran en la capa situada a la altura h_2 . Este desplazamiento se mide con el tornillo micrométrico. Para poder determinar \bar{w} nos queda por hallar el peso de una partícula browniana m . Este peso fue medido por Perrin valiéndose de la fórmula de Stokes (§ 42). Esta fórmula da la posibilidad de determinar el radio r de una partícula cuando se conoce su velocidad de caída y la viscosidad del líquido en que se encuentra. El peso P de una partícula esférica se expresa directamente por medio de su radio r y de la densidad ρ de la substancia de que está formada

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho'),$$

donde ρ' es la densidad del agua

La velocidad de caída de las partículas aisladas que observó Perrin era imposible de determinar, puesto que estas partículas realizaban movimientos brownianos. No obstante, se puede proceder del modo siguiente: se echa la emulsión en una vasija alta y estrecha y se remueve para que sus partículas se distribuyan regularmente por toda la altura; hecho esto, se deja en reposo. Las partículas comenzarán a posarse y la parte superior del líquido empezará a clarear. Al ocurrir esto se forma una divisoria que limita el enturbiamiento, la cual, aunque algo imprecisa debido al movimiento browniano, se distingue bien a simple vista. La velocidad con que desciende este límite del enturbiamiento nos da la velocidad de caída de las partículas aisladas. De esta forma se pueden hallar todos los datos necesarios para determinar la energía cinética media de una partícula \bar{w} . Conociendo \bar{w} , determinamos, como dijimos anteriormente, por la fórmula (3) el número de Avogadro N .

Otro procedimiento empleado por Perrin para determinar el número de Avogadro N , se basa también en la observación del desplazamiento de las partículas brownianas y consiste en lo siguiente: supongamos que el movimiento de las partículas brownianas se proyecta sobre un eje OX trazado arbitrariamente. Supongamos también que durante el tiempo t , que dura nuestra observación, la proyección del desplazamiento en este eje es igual a x . Si medimos

estas x para muchas partículas tendremos que, como demostró Einstein, el valor medio del cuadrado de x satisfará la correlación

$$\overline{x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N} t,$$

donde R es la constante de los gases; T , la temperatura por la escala de Kelvin; η , el coeficiente de viscosidad del medio en que se encuentran las partículas brownianas y r , el radio de una de estas partículas. Como todos los datos que intervienen en esta fórmula, a excepción de N , pueden medirse directamente, podemos servirnos de ella para calcular el número de Avogadro N .

Las mediciones llevadas a cabo por Perrin demostraron, que el número de Avogadro es una magnitud del orden de $6 \cdot 10^{23}$ partículas por mol. Los métodos empleados por Perrin no podían dar resultados más exactos. Más adelante (véase el t. II) daremos a conocer otros procedimientos que permiten determinar con mayor exactitud dicho número. Como dijimos anteriormente, en la actualidad se acepta el valor del número de Avogadro $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

§ 53. Recorrido libre de las moléculas. Como las moléculas del gas se encuentran en estado de movimiento caótico constante, chocan entre sí, pero entre cada dos choques sucesivos recorren un cierto espacio libre λ . La longitud de los recorridos entre dos choques suele ser distinta pero, como el número de moléculas es muy grande y sus movimientos desordenados, podemos referirnos al recorrido libre medio. Calculemos este recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ de las moléculas.

Estudiemos para ello el comportamiento de una molécula determinada, admitiendo que tiene forma esférica, que su radio es r y que se mueve con una velocidad v . Después de cada choque, la velocidad v de la molécula cambia de dirección, pero, para simplificar, supongamos que dicha molécula sigue moviéndose en la misma dirección que antes y que todas las demás moléculas están quietas. En estas condiciones, la molécula en cuestión chocará con todas aquellas otras cuyos centros se encuentren a una distancia de $2r$ o menor (fig. 131) de la línea recta que marca la dirección de su movimiento.

Por consiguiente, en la unidad de tiempo esta molécula chocará con todas las z moléculas cuyos centros se encuentran dentro de un cilindro de radio $R = 2r$ y cuya longitud l es numéricamente igual a la velocidad v (fig. 132); el número de moléculas z que se encuentra dentro de este cilindro será igual a

$$z = \pi R^2 v n_0,$$

donde n_0 es el número de moléculas que hay en la unidad de volumen. Poniendo en esta fórmula $R = 2r$ y suponiendo que v es igual a la velocidad media del movimiento de las moléculas \bar{v} , obtenemos

la expresión del número medio de choques de las moléculas en la unidad de tiempo

$$\bar{z} = \pi r^2 \bar{v} n_0. \quad (1)$$

Pero como las demás moléculas también se mueven en realidad, el número de choques \bar{z} es algo mayor que el que se obtiene con la fórmula (1).

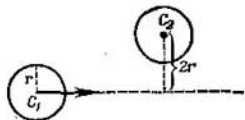


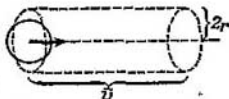
Fig. 131. La molécula chocará con todas aquellas otras cuyos centros se encuentren a una distancia no mayor de $2r$ de la línea recta por la cual se mueve.

Los cálculos numéricos correspondientes demuestran que, efectivamente, \bar{z} es $\sqrt{2}$ veces mayor, es decir:

$$\bar{z} = 4\sqrt{2}\pi r^2 \bar{v} n_0. \quad (2)$$

Las dimensiones de las moléculas son magnitudes del orden de $r \cong 10^{-8}$ cm; el número de moléculas contenido en la unidad de

Fig. 132. La molécula chocará con todas aquellas otras cuyos centros se encuentren dentro de un cilindro de radio $2r$.



volumen en condiciones normales es $n_0 \cong 3 \cdot 10^{19}$ y la velocidad de estas moléculas $\bar{v} \cong 5 \cdot 10^4$ cm/s, de donde deducimos que el número de choques que experimentan las moléculas del gas en la unidad de tiempo será una magnitud del orden de

$$\bar{z} \cong 4 \cdot \sqrt{2} \cdot 3,14 (10^{-8})^2 \cdot 5 \cdot 10^4 \cdot 3 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1} \cong 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Es decir, en condiciones normales las moléculas experimentan varios millares de millones de choques por segundo.

El recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$ se obtiene dividiendo el camino medio recorrido en la unidad de tiempo por el número de choques \bar{z} que se producen en este mismo tiempo. Como el camino recorrido en la unidad de tiempo es numéricamente igual a la velocidad \bar{v} , el recorrido libre medio de las moléculas será:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}. \quad (3)$$

Poniendo el valor de \bar{z} que da la fórmula (2), obtenemos

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n_0} \quad (4)$$

o si en lugar del radio de la molécula ponemos su diámetro $\sigma = 2r$, tendremos

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_0} \quad (4a)$$

Por las fórmulas (4) y (4a) se ve, que el recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$ es inversamente proporcional al número de moléculas en la unidad de volumen n_0 . Y como a temperatura constante n_0 es directamente proporcional a la presión del gas, obtenemos

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{n_{02}}{n_{01}} = \frac{p_2}{p_1}, \quad (5)$$

donde $\bar{\lambda}_1$ y $\bar{\lambda}_2$ son los recorridos libres medios correspondientes a las presiones p_1 y p_2 del gas. Según la fórmula (5) el recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$ es inversamente proporcional a la presión p del gas a temperatura constante.

El valor absoluto del recorrido libre medio de las moléculas depende de su diámetro σ . Más adelante veremos que existen procedimientos para determinar el valor numérico de $\bar{\lambda}$ para los diversos gases; con estos valores numéricos de $\bar{\lambda}$, aplicando la fórmula (4a), se determina el diámetro σ de las moléculas. Pero hay que tener en cuenta que los diámetros hallados de esta forma no representan exactamente las dimensiones reales de las moléculas. En primer lugar, porque las moléculas no son esferas regulares, y en segundo, porque en realidad los choques entre dichas moléculas no son semejantes a los que se producen entre esferas perfectamente elásticas. Las moléculas son de por sí sistemas complejos, constituidos por núcleos atómicos y electrones. Las fuerzas que actúan entre ellas, y que se dejan sentir a pequeñas distancias, tienen caracteres complicados (en parte eléctricos). El proceso del choque se reduce a que, a pequeñas distancias, las moléculas se ropelen entre sí, y esta fuerza de repulsión aumenta a medida que disminuye la distancia entre ellas (para más detalles véase el § 61). El resultado de la acción de estas fuerzas es que las moléculas cambian la dirección de sus velocidades.

Es decir, el diámetro de las moléculas σ , calculado partiendo de la suposición de que las moléculas son esferas perfectamente elásticas, da solamente una idea aproximada de las dimensiones que éstas tienen; la magnitud σ es lo que suele llamarse *el diámetro eficaz de la molécula*. La magnitud πr^2 se denomina *sección eficaz de la molécula*.

El carácter aproximado de los cálculos que conducen a la fórmula (4) se deja sentir en que, en realidad, el recorrido libre medio de las moléculas depende en cierto grado de la temperatura, mientras que por dicha fórmula no debe existir esta dependencia si el calentamiento se realiza a volumen constante. Al elevarse

Tabla VI
Recorrido libre medio y diámetro eficaz
de las moléculas y átomos

Gas (vapor)	$\bar{\lambda} \cdot 10^5$ cm	$\sigma \cdot 10^8$ cm
Hidrógeno, H ₂	1,123	2,3
Nitrógeno, N ₂	0,599	3,1
Oxígeno O ₂	0,647	2,9
Helio, He	1,798	1,9
Argón, Ar	0,666	3,6

la temperatura, el recorrido libre medio de las moléculas aumenta un poco. Llamando $\bar{\lambda}_\infty$ al recorrido libre medio calculado por la fórmula (4), el recorrido medio libre efectivo $\bar{\lambda}$ a la temperatura T será

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_\infty \frac{T}{C + T},$$

donde C es una magnitud constante para cada gas, que lleva el nombre de *constante de Sutherland*; su valor se determina experimentalmente.

Para el nitrógeno, por ejemplo, $C = 102,7^\circ$, de donde el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ que da la fórmula de Sutherland a $T = 300^\circ$ K es un 12% mayor que a $T = 200^\circ$ K.

En la tabla VI se dan los recorridos libres medios $\bar{\lambda}$, en condiciones normales ($p = 1$ atm y $t = 0^\circ$ C), para algunos gases y vapores, y los diámetros eficaces σ calculados a base de estos valores de $\bar{\lambda}$.

Para el aire, según cálculos aproximados, el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ puede considerarse, en condiciones normales, igual a $\bar{\lambda} = 7 \cdot 10^{-6}$ cm.

Sabiendo esto, por la fórmula (5) obtenemos, a distintas presiones, los valores que recoge la tabla VII.

Tabla VII
Recorrido libre medio de las moléculas del aire a diferentes presiones

Presión en mm Hg	760	1	0,01	10^{-4}	10^{-6}
Recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ en cm	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^1$	$5 \cdot 10^3$

En la tabla VII puede verse cómo el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ de las moléculas del gas, que en condiciones normales representa aproximadamente la cienmilésima parte de un centímetro, cuando el gas está enrarecido a una presión de 0,01 mm Hg alcanza la magnitud de 5 mm y cuando el enrarecimiento es muy grande (con una presión del orden de 10^{-6} mm Hg), el recorrido libre medio de las moléculas llega a tener la enorme magnitud de varias decenas de metros.

Estos cálculos permiten formarnos una idea de lo que representa de por sí un gas en estado de gran enrarecimiento, es decir, cuando en las vasijas en que se encuentra se hace el vacío con buenas bombas modernas. Técnicamente no es difícil extraer el aire de una vasija hasta una presión $p \cong 10^{-4}$ mm Hg; en estas condiciones, el número de moléculas por 1 cm^3 será todavía igual, aproximadamente, a $4 \cdot 10^{12}$. El recorrido libre medio de estas moléculas, según los datos de la tabla VII, es igual a $\bar{\lambda} = 50 \text{ cm}$. Si las dimensiones de la vasija son del orden de 10 cm, tendremos que cada molécula recorrerá varias veces la vasija de parte a parte, rebotando en sus paredes, antes de que casualmente se encuentre en su camino con otra molécula.

De esta forma, a pesar de que la cantidad de moléculas por 1 cm^3 sigue expresándose aún por un número de doce cifras, la vasija puede considerarse suficientemente «vacía», puesto que las moléculas se desplazan en ella libremente de pared a pared.

§ 54. Experimentos con haces moleculares. La posibilidad de obtener enrarecimientos del gas en que el recorrido libre de las moléculas alcanza decenas de centímetros e incluso varios metros, permite hacer experimentos que, de forma suficientemente directa, confirman la veracidad de las conclusiones fundamentales de la teoría cinético-molecular de los gases.

Figurémonos un recipiente dividido por una serie de tabiques (fig. 133). Estos tabiques tienen unos orificios pequeños y redondos, a_1, a_2 , alineados entre sí. En el recipiente se ha hecho el vacío hasta tal grado, que el recorrido libre medio de las moléculas es mayor que las dimensiones de aquél. En la parte A del recipiente se halla un metal K de bajo punto de fusión, (por ejemplo, sodio). Si se calienta esta parte del recipiente, el metal K desprende vapores, los cuales llenan el espacio A con una presión suficientemente baja. Las moléculas de vapor cuya velocidad está dirigida en el sentido de la línea recta que une los orificios a_1 y a_2 , pasan por estos orificios y van a parar a la parte B del recipiente. Como la presión de los restos de gas que quedaron en el recipiente es muy baja, el movimiento de las moléculas en la parte B es rectilíneo y uniforme. El conjunto de las moléculas del vapor metálico que atraviesa los orificios a_1 y a_2 forma en la parte B un haz molecular que avanza en

línea recta. Por esto, el experimento que describimos se denomina *experimento con haz molecular (o atómico)*. Al llegar a la pared r , los átomos del metal se adhieren a ella siempre que esté suficientemente fría. De esta forma, en la pared r se deposita una capa de metal apreciable, la cual revela que el haz molecular llegó hasta dicha pared. La forma de la capa depositada en la pared r reproduce la configu-

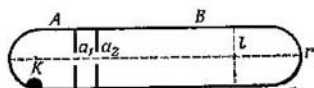


Fig. 133. Formación del haz molecular.

ración de los orificios a_1 y a_2 ; si estos orificios son redondos, la mancha de metal depositado será también redonda. Pero si en el camino que recorre el haz se intercala un obstáculo cualquiera, por ejemplo, un alambre tensado l , en la mancha de metal depositado se produce la «sombra» de dicho alambre. Todos estos experimentos sirven para convencernos directamente de que las moléculas del haz se mueven en línea recta.

Con el haz molecular se puede efectuar otro experimento parecido, que permite valorar el recorrido libre de las moléculas. Cuando la presión de los residuos de gas es baja, el haz molecular que sale por el orificio a (fig. 134) llega a la pared contraria C ; en las láminas laterales C_1, C_2, C_3, \dots , a pesar de estar más cerca, no se deposi-

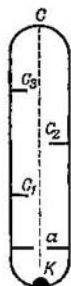


Fig. 134. Determinación del recorrido libre de las moléculas por medio de un haz molecular.

ta el metal. Pero si añadimos gas al recipiente, para de esta forma disminuir el recorrido libre, las moléculas lanzadas en haz comienzan a experimentar choques y no llegan hasta la pared C , porque sus colisiones con las moléculas del gas hacen que se desvíen hacia un lado y que se depositen en la lámina lateral C correspondiente y en las otras más distantes. Cuanto mayor sea la presión del gas que se añade, tanto menor será el recorrido libre y tanto más próximas estarán las láminas laterales a que llegan moléculas del haz. Este experimento permite valorar el recorrido libre medio a presiones diferentes. El orden de los valores que así se obtienen coincide con el de los calculados basándose en la teoría cinético-molecular de los gases.

Si el número de moléculas por unidad de tiempo que lleva el haz al pasar por el orificio a es igual a n_0 , a cierta distancia x de dicho orificio este número será menor, puesto que parte de las moléculas se desvía a consecuencia de los choques.

El cálculo teórico demuestra, que a la distancia x , del origen del haz, llegan en la unidad de tiempo n_x moléculas, lo que se determina por la fórmula

$$n_x = n_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}},$$

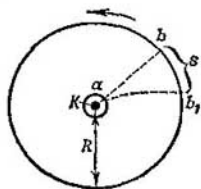
donde $\bar{\lambda}$ es el recorrido libre medio. Es decir, el número de moléculas del haz disminuye según una ley exponencial. Si suponemos que $x = 2\bar{\lambda}$, tendremos:

$$n_{2\bar{\lambda}} = n_0 e^{-\frac{2\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}}} = n_0 e^{-2} = 0,135n_0,$$

es decir, solamente un 13,5% del total de las moléculas del haz recorren una distancia dos veces mayor que el recorrido libre medio.

Finalmente, mencionaremos los experimentos que se hacen con los haces moleculares para valorar la velocidad de las moléculas de los gases. El primero que realizó estos experimentos fue Stern.

Fig. 135. Esquema del experimento de Stern para hallar las velocidades de las moléculas.



La idea del experimento de Stern se reduce a lo siguiente: figurémonos un recipiente cilíndrico, a lo largo de cuyo eje hay colocado un alambre K (fig. 135). Este alambre K está rodeado de un tabique circular en el que existe una ranura a . En todo el recipiente se practica un alto vacío. El alambre que utilizó Stern en sus experimentos era de platino recubierto con una capa de plata. Al calentar el alambre con una corriente eléctrica, la plata se vaporizaba y se producía un haz molecular que salía por la rendija a y llegaba al punto b de la pared del recipiente. Si en estas condiciones se hacía girar dicho recipiente alrededor de su eje, que pasaba por el alambre K , el haz comenzaba a retrasarse con relación a la pared de aquél y dejaba su huella en el punto desviado b_1 . La desviación s entre los puntos b y b_1 es fácil de relacionar con la velocidad media \bar{v} de las moléculas del haz. Si R es el radio del recipiente y \bar{t} es el tiempo medio, durante el cual las moléculas se trasladan desde el alambre K hasta la pared, tendremos que

$$\bar{t} = \frac{R}{\bar{v}}.$$

Durante este tiempo \bar{t} , cada punto de la pared recorre un espacio s , igual a

$$s = \omega R \bar{t},$$

donde ω es la velocidad angular de la rotación del recipiente. De esta última igualdad tenemos

$$\bar{t} = \frac{s}{\omega R}.$$

Igualando entre sí estas dos expresiones de \bar{t} , obtenemos

$$\bar{v} = \frac{\omega R^2}{s}.$$

Como las moléculas se mueven con velocidades distintas, la huella que se produce en el punto b_1 es algo imprecisa. Pero midiendo la desviación s hasta el centro de dicha huella y conociendo el radio R del recipiente y la velocidad angular de su rotación ω , podemos

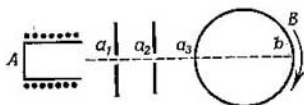


Fig. 136. Esquema de experimento para determinar las velocidades de las moléculas.

determinar la velocidad media de las moléculas \bar{v} . Las mediciones realizadas para la plata resultaron en perfecto acuerdo con el valor de la velocidad calculado por las fórmulas de la teoría cinética de los gases.

El experimento de Stern fue repetido más tarde por procedimientos diferentes, uno de los cuales se muestra en la fig. 136.

En el horno A se vaporiza bismuto en el vacío, con lo que, a través de las rendijas a_1 y a_2 , se desprende un haz atómico. Delante de este haz gira un cilindro B con una rendija a_3 . Cuando esta rendija a_3 se encuentra enfrente de las rendijas a_1 y a_2 , los átomos penetran en el cilindro. Mientras los átomos atraviesan el cilindro, éste tiene tiempo de girar un determinado ángulo, por lo que los átomos no van a parar al punto b , situado frente a la rendija a_3 , sino a un punto algo desviado con respecto al b . Los átomos más veloces se desvían menos y los más lentos más. Se obtiene una franja de metal depositado cuya densidad es diferente en distintos sitios. Midiendo la densidad del metal depositado puede hallarse la ley de la distribución de los átomos por velocidades.

La ley de la distribución de las moléculas por velocidades en el haz molecular, se diferencia algo de la ley de la distribución de las moléculas por velocidades en el volumen del gas. En este último caso las moléculas se distribuyen

por velocidades de acuerdo con la ley de Maxwell [fórmula (2) del § 50]:

$$\Delta n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n e^{-u^2} u^2 \Delta u. \quad (1)$$

Poro en el haz molecular hay más moléculas rápidas que en el gas que lo origina. Esto se explica, porque las moléculas rápidas se abren paso con más facilidad que las lentas a través del orificio del diafragma. Los cálculos demuestran, que mientras en el gas el número relativo de moléculas, cuyas velocidades se encuentran comprendidas en el intervalo $u, u + \Delta u$, es igual a $\Delta n/n$, en el haz, el número relativo de moléculas con velocidades comprendidas en este mismo intervalo será:

$$\frac{\Delta n'}{n'} = \frac{\Delta n}{n} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot u,$$

donde u es la velocidad relativa de las moléculas. Por esto, la ley de la distribución de las moléculas del haz por velocidades no se expresa por la fórmula (1), sino por la fórmula:

$$\Delta n' = 2n' e^{-u^2} u^2 \Delta u. \quad (2)$$

§ 55. Fenómenos de transporte en los gases. Difusión. El movimiento desordenado de las moléculas de los gases da lugar a su constante remoción, por lo que dos gases heterogéneos puestos en contacto directo se compenetran entre sí, es decir, se difunden. El transporte de las moléculas del gas de unos sitios a otros también crea un mecanismo, que facilita los fenómenos de rozamiento interno en los gases y de conductividad térmica. Todos los fenómenos relacionados con el movimiento de las moléculas se conocen con la denominación común de *fenómenos de transporte*.

Cuando la teoría cinética de los gases estaba en su época de desarrollo se le hacían objeciones del tipo siguiente: si la velocidad con que se mueven las moléculas es realmente del orden de varios centenares de metros por segundo, como afirma la teoría cinética de los gases, la difusión debe realizarse muy de prisa. Por ejemplo, si en el rincón de una habitación se abre un recipiente que contenga una substancia olorosa, este olor deberá percibirse inmediatamente en toda la habitación, puesto que las moléculas de la substancia en cuestión sólo necesitan unas fracciones de segundo para recorrer un espacio igual a las dimensiones de la habitación. Pero todos sabemos que la difusión de los gases, a la presión atmosférica, se desarrolla lentamente; por eso en nuestro caso, los olores se defunden despacio. El error de estos razonamientos reside en que no tienen en cuenta que las moléculas, debido a la pequeñez de su recorrido libre a la presión atmosférica, chocan constantemente con otras moléculas y, por consiguiente, se «empujan» sin salir del sitio. Es decir, las moléculas, a pesar de su gran velocidad, es muy poco lo que se apartan en un segundo del sitio en que estaban, ya que su trayectoria es una línea quebrada sumamente compleja.

Empecemos por estudiar el fenómeno de la difusión.

Las observaciones demuestran que, cuando la difusión se realiza a través de una superficie ΔS , el transporte de la masa de gas ΔM será tanto mayor cuanto mayor sea el área de dicha superficie ΔS , cuanto mayor el intervalo de tiempo Δt que dure la difusión que se observa y cuanto más rápidamente cambie de dirección, perpendicularmente a ΔS , la densidad parcial ρ del gas que se difunde. Tracemos un eje OX perpendicular al área ΔS ; supongamos que la densidad parcial del gas, en dos puntos separados entre sí por un intervalo Δx , se diferencia en $\Delta\rho$; en este caso la magnitud $\frac{\Delta\rho}{\Delta x}$ caracteriza la variación de la densidad ρ por unidad de longitud en la

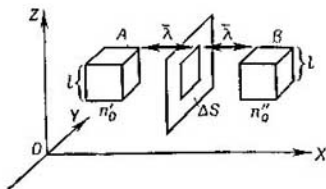


Fig. 137. Transporte de moléculas a través del área ΔS de un plano imaginario.

dirección del eje OX ; esta magnitud se llama *gradiente de densidad*. De lo expuesto se deduce que ΔM es directamente proporcional al gradiente de densidad $\Delta\rho/\Delta x$, al área de la superficie ΔS y al tiempo Δt :

$$\Delta M = -D \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta x} \right) \Delta S \Delta t. \quad (1)$$

La magnitud D , que depende de la naturaleza del gas y de las condiciones en que éste se encuentra, se llama *coeficiente de difusión*. El signo menos significa que la masa se transporta en el sentido en que disminuye la densidad.

La fórmula (1) caracteriza al fenómeno de la difusión desde el punto de vista macroscópico.

Examinemos ahora este mismo fenómeno desde el punto de vista de la teoría cinético-molecular de los gases. Para simplificar, examinemos dos gases distintos, que se compenetren entre sí, y cuyas moléculas sean tan semejantes, que sus masas y secciones eficaces puedan considerarse iguales. Estas moléculas tendrán, en condiciones iguales, los mismos recorridos libres y las mismas velocidades.

Calculemos el número de moléculas de uno de los dos gases que pasan por la superficie ΔS (fig. 137), la cual es perpendicular al eje OX , en cuya dirección tiene lugar el cambio de densidad ρ del gas. Separemos mentalmente, a derecha e izquierda de la superficie antedicha, dos espacios cúbicos A y B , situados a una distancia de

ella igual al recorrido libre medio $\bar{\lambda}$. En estas condiciones podemos considerar que las moléculas que salen de uno de estos cubos llegarán a la superficie ΔS sin chocar con otras.

Supongamos, además, que las caras laterales de los cubos A y B son paralelas a la superficie ΔS y que su magnitud es igual a la de ésta; siendo l la longitud de las aristas de los cubos, es evidente que $l^2 = \Delta S$. Designemos el número de moléculas del gas contenido en el cubo A por medio de n_A . Como el movimiento de las moléculas es totalmente desordenado (véase el § 46), podemos considerar que $1/3$ parte de las moléculas se mueven a lo largo del eje OX y que, de ellas, la mitad lo hace en el sentido positivo de dicho eje y la otra mitad en el sentido negativo. De esta forma, del número total de moléculas n_A que se encuentra en el cubo A , solamente $1/6$ de n_A se mueve en dirección a la superficie ΔS . Como quiera que esta superficie ΔS se encuentra a una distancia $\bar{\lambda}$ del cubo, todas estas moléculas llegarán a ella, sin chocar con otras, y la atravesarán. El tiempo δt , durante el cual este $1/6$ de n_A pasa a través de la superficie ΔS , es igual al intervalo de tiempo que transcurre desde que las primeras moléculas del cubo A salen en dirección a ΔS hasta el momento en que salen las últimas; es decir, $\delta t = \frac{l}{\bar{v}}$, donde \bar{v} es la velocidad media aritmética de las moléculas. De esta forma, el número de moléculas Δn_A , que pasan por la superficie ΔS de izquierda a derecha en la unidad de tiempo, será:

$$\Delta n_A = \frac{1}{6} n_A \frac{1}{\delta t} = \frac{1}{6} n_A \frac{\bar{v}}{l}.$$

Llamando n_0' al número de moléculas correspondiente a la unidad de volumen en el sitio en que se encuentra el cubo A , tendremos que $n_A = n_0' l^3$, y la expresión de Δn_A se podrá escribir de la forma siguiente:

$$\Delta n_A = \frac{1}{6} n_A \frac{\bar{v}}{l} = \frac{1}{6} n_0' \bar{v} l^2 = \frac{1}{6} n_0' \bar{v} \Delta S. \quad (2)$$

Análogamente podemos obtener que el número de moléculas Δn_B que atraviesan la superficie ΔS de derecha a izquierda en la unidad de tiempo, será:

$$\Delta n_B = \frac{1}{6} n_0'' \bar{v} \Delta S, \quad (3)$$

donde n_0'' es el número de moléculas que contiene la unidad de volumen en el sitio en que se encuentra el cubo B . De donde la diferencia entre el número de moléculas que pasan a través de la superficie ΔS de izquierda a derecha y las que lo hacen de derecha a izquierda, durante un período de tiempo arbitrario Δt , será

$$\Delta n = \frac{1}{6} \bar{v} (n_0' - n_0'') \Delta S \Delta t. \quad (4)$$

La masa ΔM transportada a través de la superficie ΔS durante el tiempo Δt , de izquierda a derecha (en dirección positiva del eje OX), puede obtenerse multiplicando el número de moléculas transportadas Δn por la masa de una molécula m , de donde

$$\Delta M = m \cdot \Delta n = \frac{1}{3} \bar{v} m (n'_0 - n''_0) \Delta S \Delta t. \quad (5)$$

La diferencia $n''_0 - n'_0$, es igual a la velocidad con que varía el número de moléculas en la unidad de volumen en la dirección OX , es decir, a la magnitud $\frac{\Delta n_0}{\Delta x}$ multiplicada por la distancia que hay entre los cubos A y B ; esta distancia es igual a $2\bar{\lambda}$, de donde

$$n''_0 - n'_0 = \frac{\Delta n_0}{\Delta x} \cdot 2\bar{\lambda}.$$

Poniendo este valor de $n''_0 - n'_0$ en (5), obtenemos

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} m \cdot \frac{\Delta n_0}{\Delta x} \Delta S \Delta t, \text{ pero } m \frac{\Delta n_0}{\Delta x} = \frac{\Delta (mn_0)}{\Delta x};$$

la magnitud mn_0 es igual a la masa del gas que se examina por unidad de volumen, es decir, a la densidad ρ , de donde

$$m \frac{\Delta n_0}{\Delta x} = \frac{\Delta \rho}{\Delta x},$$

y de aquí

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta x} \right) \Delta S \Delta t. \quad (6)$$

De esta fórmula, y de acuerdo con la expresión (1), obtenemos, que la masa transportada ΔM es directamente proporcional al gradiente de densidad $\Delta \rho / \Delta x$, a la superficie ΔS y al tiempo Δt . Las fórmulas (6) y (1) coinciden entre sí admitiendo que

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (7)$$

De esta forma, el coeficiente de difusión D resulta relacionado con la velocidad media del movimiento de las moléculas \bar{v} y con el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$. La velocidad media del movimiento de las moléculas \bar{v} es proporcional a $\sqrt{\frac{T}{\mu}}$, mientras que el recorrido libre $\bar{\lambda}$, cuando la densidad del gas es constante, no depende de su temperatura. De esto se deduce que, para un gas dado que se calienta a volumen constante, el coeficiente de difusión $D \sim \sqrt{T}$. Si los gases son distintos pero sus moléculas tienen iguales dimensiones, a igual presión y temperatura, $D \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}$. El recorrido libre de las moléculas $\bar{\lambda}$, como se demostró en el § 53, es inversamente proporcional a la

presión del gas, por lo tanto, *el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a dicha presión p*: $D \sim \frac{1}{p}$. Aquí p representa la presión conjunta de la mezcla de los dos gases.

En los gases enrarecidos la difusión es más rápida que en los sometidos a grandes presiones.

Poniendo en la fórmula (7), en lugar del recorrido libre medio $\bar{\lambda}$, su expresión según la fórmula (4a) § 53, obtenemos

$$D = \frac{\bar{v}}{3\sqrt{2}\pi\sigma^2n_0}. \quad (7a)$$

De esta forma, el coeficiente de difusión resulta relacionado directamente con el diámetro eficaz de las moléculas σ .

Cuando la difusión tiene lugar entre dos gases cuyas moléculas tienen dimensiones distintas, puede entenderse por σ el diámetro medio de las moléculas de ambos gases: $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$.

§ 56. Rozamiento interno y conductividad térmica de los gases. En el § 42 introdujimos el concepto de coeficiente de rozamiento interno (viscosidad) η para los líquidos. Esta misma definición sirve para los gases.

Cuando las capas de un gas se mueven con velocidades distintas, entre estas capas se producen fuerzas: la capa más rápida acelera la marcha de la contigua más lenta, y viceversa, la capa más lenta frena la marcha de la más rápida. Las fuerzas de rozamiento interno f que se producen en estas circunstancias son tangentes a las capas del gas.

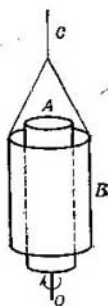


Fig. 138. Esquema del experimento para determinar el rozamiento interno de los gases.

En condiciones normales, el rozamiento interno en los gases es mucho menor que en los líquidos; no obstante, puede notarse en una serie de experimentos. El esquema de uno de ellos se muestra en la fig. 138. El espacio entre los dos cilindros coaxiales A y B está lleno del gas que se ensaya. El cilindro A va montado en el eje O y se hace que gire rápidamente; el cilindro B está colgado del hilo C, cuyo ángulo de torsión puede medirse. El cilindro A, al girar, arrastra a la capa de gas más próxima a él; ésta, gracias a la existencia de rozamiento interno, arrastra a su vez a la capa siguiente y así sucesivamente. Como consecuencia, el momento de rotación resulta aplicado al cilindro B, el cual gira hasta que la elasticidad del hilo torcido C equilibra el momento de las fuerzas aplicadas a él.

Llamemos u a la velocidad de la corriente de las capas del gas, para diferenciarla de la velocidad de las moléculas, que designamos con la letra v .

Entonces, de forma análoga a como lo hicimos en el § 42, podemos escribir, que la fuerza del rozamiento interno f , es

$$f = \eta \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) \Delta S, \quad (1)$$

donde η es el coeficiente de rozamiento interno; $\frac{\Delta u}{\Delta x}$, el gradiente de la velocidad; y ΔS , la superficie a que se aplica la fuerza f .

Desde el punto de vista de la teoría cinética de los gases, cuando un gas fluye, a la velocidad del movimiento desordenado de sus moléculas v se une la velocidad de traslación u , que es igual para todas

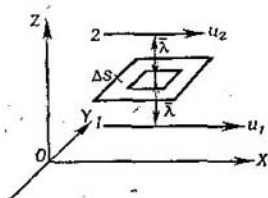


Fig. 139. Transporte de una cantidad de movimiento.

las moléculas de una capa dada (que corre a una velocidad determinada) y diferente para las distintas capas. Debido al movimiento caótico, las moléculas que pasan de una capa rápida a otra más lenta llevan consigo más componente de la cantidad de movimiento mu y, por consiguiente, hacen que esta última se acelere. Y viceversa, las moléculas que pasan de una capa más lenta a otra más rápida tienen una componente de la cantidad de movimiento mu demasiado pequeña y, como resultado, frenan la capa más rápida.

Destaquemos en el gas una superficie imaginaria ΔS (fig. 139), paralela a las capas de aquél que corren con diferentes velocidades u . Supongamos que la capa I se encuentra debajo de la superficie ΔS , a una distancia igual al recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$. En estas condiciones, las moléculas que parten de la capa I en dirección a la superficie ΔS , llegarán a ella sin chocar con otras. Según el § 55, el número de estas moléculas Δn_1 salidas de la capa I , que atraviesan la superficie ΔS en un tiempo Δt , será:

$$\Delta n_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t,$$

donde n_0 es el número de moléculas contenidas en la unidad de volumen. Estas Δn_1 moléculas transportan a través de la superficie ΔS

una cantidad de movimiento ΔK_1 , igual a

$$\Delta K_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot m u_1,$$

donde u_1 es la velocidad a que corre la capa 1.

De igual forma, partiendo de la capa 2, que se encuentra encima de la superficie ΔS , a una distancia igual a $\bar{\lambda}$, se transportará a través de dicha superficie, durante el tiempo Δt , una cantidad de movimiento

$$\Delta K_2 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot m u_2,$$

donde u_2 es la velocidad a que corre la capa 2. El número de moléculas por unidad de volumen n_0 es igual para ambas capas, puesto que en el caso que estudiamos se considera que la densidad del gas es la misma en todas sus partes.

Como resultado de estos dos transportes de cantidad de movimiento en direcciones contrarias, la cantidad de movimiento transportada a través de la superficie ΔS , será:

$$\Delta K = \Delta K_2 - \Delta K_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \Delta S \Delta t (m u_2 - m u_1).$$

La diferencia $m u_2 - m u_1$ también puede escribirse de la forma siguiente: $m (u_2 - u_1)$. La diferencia de velocidades $u_2 - u_1$ es igual al gradiente de velocidad $\frac{\Delta u}{\Delta z}$ multiplicado por la distancia entre las capas 1 y 2; como esta distancia es igual a $2\bar{\lambda}$, tenemos

$$u_2 - u_1 = \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right) 2\bar{\lambda},$$

de donde

$$m u_2 - m u_1 = m \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right) 2\bar{\lambda}$$

y, por consiguiente,

$$\Delta K = \frac{1}{3} n_0 m \bar{\lambda} \bar{v} \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right) \Delta S \Delta t;$$

teniendo en cuenta que la magnitud $n_0 m$ es la densidad del gas ρ , obtenemos

$$\Delta K = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right) \Delta S \Delta t,$$

de donde la fuerza f , que actúa sobre la capa más rápida, por parte de la más lenta, será

$$f = \frac{\Delta K}{\Delta t} = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right) \Delta S. \quad (2)$$

Comparando las expresiones (2) y (1) vemos que coinciden, siempre que el coeficiente de rozamiento interno η sea:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (3)$$

De esta forma, la teoría cinética de los gases permite expresar el coeficiente de rozamiento interno η por medio de las magnitudes que caracterizan la estructura molecular del gas, es decir, valiéndose del recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$, de su velocidad media \bar{v} y de la densidad del gas ρ .

La fórmula (3) permite esclarecer el carácter de la relación que existe entre el coeficiente de rozamiento interno η y la presión del gas p . De las tres magnitudes ρ , $\bar{\lambda}$ y \bar{v} , que entran en la expresión (3), una de ellas, la velocidad de las moléculas \bar{v} , no depende de la presión, pero de las dos restantes, la densidad ρ es directamente proporcional a la presión p , mientras que el recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$ es inversamente proporcional a p . Por consiguiente, el producto $\rho \bar{\lambda}$ tampoco depende de la presión, es decir, *el coeficiente de rozamiento interno del gas η no depende de la presión p* . Este resultado, que a primera vista parece paradójico, depende de lo siguiente: cuando baja la presión p , disminuye el número de partículas n_0 por unidad de volumen y, por consiguiente, disminuye también el número de partículas que transportan cantidad de movimiento de una capa a otra. Pero, en cambio, aumenta el recorrido libre de las moléculas $\bar{\lambda}$, y, por lo tanto, las moléculas llegan a la capa dada, sin chocar con otras, desde una capa más lejana, que se mueve con una velocidad u distinta. Y como quiera que estas dos causas actúan en direcciones contrarias, la cantidad de movimiento que se transporta de una capa a otra permanece constante.

La conclusión de que el coeficiente de rozamiento interno es independiente de la presión se confirma perfectamente en la práctica. Así, por ejemplo, las mediciones realizadas con el anhídrido carbónico (CO_2) dan los siguientes valores de η para diferentes presiones:

p en mm Hg	760	380	20	2	0,6
η en g/cm s	$14,9 \cdot 10^{-5}$	$14,9 \cdot 10^{-5}$	$14,8 \cdot 10^{-5}$	$14,7 \cdot 10^{-5}$	$13,8 \cdot 10^{-5}$

Estos datos demuestran que mientras la presión varía desde 760 mm hasta 2 mm Hg, es decir, disminuyendo 380 veces, el coeficiente de rozamiento interno η sólo cambia de $14,9 \cdot 10^{-5}$ g/cm s a $14,7 \times 10^{-5}$ g/cm s, es decir, prácticamente permanece invariable. Únicamente a presiones más bajas comienza a notarse su dependencia

de la presión; más adelante estudiaremos las condiciones que hacen que η comience a depender de p .

Finalmente examinaremos otro fenómeno de transporte, el de la *conductividad térmica en el gas*. Desde el punto de vista macroscópico, el fenómeno de la conductividad térmica consiste en el transporte de cierta cantidad de calor ΔQ desde una capa más caliente a otra más fría. Si la variación de la temperatura T se realiza en la dirección del eje OX , a través de la superficie ΔS , perpendicular

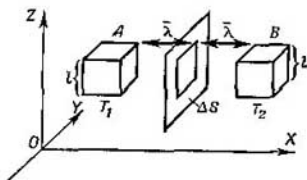


Fig. 140. Transporte de la energía por las moléculas.

a dicho eje (fig. 140), en el tiempo Δt será transportada una cantidad de calor ΔQ , la cual será tanto mayor, cuanto mayor sea la superficie ΔS , el intervalo de tiempo Δt en que se observa el transporte de calor, y cuanto más de prisa varíe la temperatura T en la dirección del eje OX , es decir, cuanto mayor sea el gradiente de temperatura $\frac{\Delta T}{\Delta x}$. Por consiguiente, podemos escribir:

$$\Delta Q = -\kappa \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \Delta S \Delta t, \quad (4)$$

donde κ es una magnitud que depende de la naturaleza del gas y de las condiciones en que éste se encuentra; esta magnitud se llama coeficiente de conductividad térmica. El signo menos significa que la cantidad de calor ΔQ se transporta en el sentido de la disminución de la temperatura T .

El fenómeno de la conductividad térmica en los gases, generalmente, se complica con el transporte de calor por convección, es decir, realizado por las corrientes que se originan en el seno del gas, debidas a la diferencia de densidades que existe entre las partes del mismo que se encuentran a temperaturas distintas. Para estudiar la conductividad calorífica de los gases en su forma más pura hay que observar el transporte de calor a través del gas que se encuentra entre dos superficies planas paralelas, situadas horizontalmente, de las cuales, la superior debe tener una temperatura más elevada. En estas condiciones, las capas más frías y, por consiguiente, más densas del gas, se sitúan debajo de las más calientes y menos densas y no se producen corrientes de convección.

Desde el punto de vista cinético-molecular, el proceso de la conductividad térmica consiste en que las moléculas de la capa más caliente,

que tienen una energía cinética media \bar{w} mayor, al penetrar en la capa más fría, ceden a las moléculas de ésta parte de su energía. Y viceversa, las moléculas de la capa más fría, al llegar a la más caliente, reciben de las moléculas de ésta cierta cantidad de energía cinética. En definitiva, la capa más caliente se enfría, mientras que la más fría se calienta. El transporte de una cantidad de calor ΔQ significa, desde el punto de vista cinético-molecular, el transporte de una determinada cantidad de energía cinética por el movimiento desordenado de las moléculas a través de una superficie ΔS .

Lo mismo que hicimos al examinar el fenómeno de la difusión, consideremos mentalmente dos cubos *A* y *B* (fig. 140), situados a ambos lados de una superficie determinada ΔS y a una distancia de ella igual al recorrido libre medio $\bar{\lambda}$. El número de moléculas del cubo *A* que, en un tiempo Δt , atraviesan la superficie ΔS (según dijimos en el § 55), será:

$$\Delta n_A = \frac{1}{6} n_0 \bar{v}_1 \Delta S \Delta t.$$

Como las moléculas del cubo *A* llegan a la superficie ΔS sin chocar con otras, cada una de ellas transporta a través de dicha superficie la energía cinética w_1 que tendría en el sitio en que se encuentra el cubo *A*. La energía w_1 se compone de las energías de los movimientos de traslación y de rotación de las moléculas y, por lo tanto, debe ser igual, por término medio, a $\frac{i}{2} k T_1$, siendo *i* el número de grados de libertad de las moléculas; *k*, la constante de Boltzmann, y T_1 , la temperatura absoluta del sitio en que se encuentra el cubo *A*.

De aquí hallamos, que la cantidad de calor ΔQ_1 , transportada por todas las moléculas Δn_A a través de la superficie ΔS , de izquierda a derecha, será:

$$\Delta Q_1 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v}_1 \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k T_1.$$

Análogamente obtenemos, que durante el tiempo Δt , las moléculas del cubo *B* transportan de derecha a izquierda a través de la superficie ΔS una cantidad de calor

$$\Delta Q_2 = \frac{1}{6} n_0 \bar{v}_2 \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k T_2$$

donde T_2 es la temperatura absoluta del sitio en que se encuentra el cubo *B*. Como resultado de estos dos transportes de calor en direcciones contrarias, en uno de ellos, concretamente de izquierda a derecha (en el sentido positivo del eje *OX*), a través de la superficie ΔS se transportará una cantidad de calor

$$\Delta Q = \Delta Q_1 - \Delta Q_2.$$

Poniendo en esta fórmula, en lugar de ΔQ_1 y ΔQ_2 , los valores que hemos hallado anteriormente, obtendremos

$$\Delta Q = \frac{1}{6} \frac{i}{2} k (n_0 \bar{v}_1 T_1 - n_0 \bar{v}_2 T_2) \Delta S \Delta t.$$

La cantidad de partículas por unidad de volumen n_0 y n_0'' es inversamente proporcional a las temperaturas T_1 y T_2 , mientras que las velocidades de estas partículas \bar{v}_1 y \bar{v}_2 son directamente proporcionales a $\sqrt{T_1}$ y $\sqrt{T_2}$. Por consiguiente, los productos $n_0 \bar{v}_1$ y $n_0 \bar{v}_2$ son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de las temperaturas correspondientes, es decir, cuando la diferencia de temperaturas es pequeña, T_1 y T_2 se diferencian poco entre sí. Por lo tanto, podemos considerarlas iguales:

$$n_0 \bar{v}_1 = n_0 \bar{v}_2 = n_0 \bar{v}.$$

Una vez sentado esto, la expresión ΔQ toma la forma:

$$\Delta Q = \frac{1}{6} n_0 \bar{v} \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) \Delta S \Delta t. \quad (5)$$

La diferencia de temperaturas $T_2 - T_1$ la expresamos por medio del gradiente de temperatura $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ y de la distancia que hay entre los cubos A y B , igual a $2\bar{\lambda}$:

$$T_2 - T_1 = \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \cdot 2\bar{\lambda}.$$

Poniendo este valor de $T_2 - T_1$ en (5), obtenemos:

$$\Delta Q = -\frac{1}{3} n_0 \bar{v} \bar{\lambda} \frac{i}{2} k \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \Delta S \Delta t.$$

Y comparando esta expresión con la (4), hallamos, que el coeficiente de conductividad térmica κ es igual a

$$\kappa = \frac{1}{3} n_0 \bar{v} \bar{\lambda} \cdot \frac{i}{2} k. \quad (6)$$

La magnitud $\frac{i}{2} k$ podemos transformarla como sigue: la constante de Boltzmann es $k = \frac{R}{N}$, donde R es la constante de los gases y N el número de Avogadro, por esto:

$$\frac{i}{2} k = \frac{i}{2} R \frac{1}{N} = C_v \cdot \frac{1}{N},$$

donde C_v es el calor específico molar a volumen constante.

Aprovechando esta transformación podemos escribir la expresión (6) de la forma:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{n_0}{N} \bar{v} \bar{\lambda} C_v.$$

Esta expresión también puede transformarse; la magnitud n_0 representa el número de partículas por unidad de volumen, y N , el número de partículas que contiene un mol de gas; de donde n_0 es a N , como la masa de la unidad de volumen del gas (igual a la densidad ρ) es al peso molecular μ , es decir, $\frac{n_0}{N} = \frac{\mu}{\rho}$ y, por consiguiente:

$$\frac{n_0}{N} C_V = \rho \frac{C_V}{\mu} = \rho c_V,$$

donde c_V es el calor específico del gas a volumen constante. De aquí, en definitiva, tenemos, que el coeficiente de conductividad térmica

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V. \quad (6a)$$

El coeficiente de conductividad térmica κ , lo mismo que el coeficiente de rozamiento interno η , no depende de la presión del gas. Esto se debe también a que la densidad ρ y el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ son respectivamente directa e inversamente proporcionales a la presión p , mientras que la velocidad de las moléculas \bar{v} y el calor específico c_V no dependen de dicha presión. Sin embargo, a presiones muy bajas, el coeficiente de conductividad térmica κ comienza a depender de la presión p .

En las expresiones que determinan los coeficientes de difusión D , del rozamiento interno η y de la conductividad térmica κ , figura el valor del recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$; de esta forma, por los valores numéricos de cualquiera de estos tres coeficientes se puede determinar el valor medio del recorrido libre de las moléculas $\bar{\lambda}$ y, partiendo de él, el diámetro eficaz de las moléculas σ . No obstante, si para un gas cualquiera se calculan los diámetros eficaces de sus moléculas σ por los valores numéricos de los tres coeficientes D , η y κ , los valores que se obtienen son algo diferentes. Estas diferencias se explican por el carácter aproximado que tienen las teorías expuestas.

Este carácter aproximado se manifiesta también en lo siguiente: de las fórmulas (3) y (6a) se deduce que la relación entre el coeficiente de conductividad térmica κ y el coeficiente de rozamiento interno η debe ser igual al calor específico del gas a volumen constante, es decir:

$$\frac{\kappa}{\eta} = c_V.$$

Pero en realidad la relación $\frac{\kappa}{\eta}$ es igual a $K c_V$, donde K es un coeficiente que depende de la naturaleza del gas. Las mediciones demuestran, que para todos los gases monoatómicos $K = 2,50$ y para los diatómicos, aproximadamente, $K = 1,90$. Una teoría más desa-

rollada conduce efectivamente a los valores indicados de $K = 2,5$ para los gases monoatómicos y de $K = 1,9$ para los diatómicos.

Analicemos un ejemplo de determinación de la fuerza de rozamiento interno de un gas.

Supongamos que el espacio comprendido entre los dos cilindros coaxiales A y B representados en la fig. 138 está lleno de hidrógeno a una temperatura de 27°C . El radio del cilindro interior A es $r_1 = 8 \text{ cm}$, la distancia entre los cilindros es $d = 0,2 \text{ cm}$. El cilindro interior gira con una velocidad de 10 r.p.s . Examinando este caso aproximadamente, como si fuera plano, determinar la fuerza tangencial f , que actúa sobre 1 cm^2 de la superficie del cilindro exterior B . El diámetro de las moléculas de hidrógeno σ puede considerarse igual a $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Solución. Debido al rozamiento interno, entre las capas del gas actúa una fuerza f , cuyo valor, según la fórmula (1) es

$$f = \eta \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) S.$$

Admitiendo que la velocidad del gas que hay junto a la superficie del sólido coincide con la velocidad de esta superficie, obtenemos, que esta misma fuerza f actúa sobre la superficie del cilindro B .

Sobre cada unidad de superficie del cilindro B actúa una fuerza f/S . Para determinar esta fuerza hay que conocer el gradiente de velocidad $\Delta u/\Delta x$ y el valor del coeficiente de rozamiento interno η del hidrógeno. El gradiente de velocidad $\Delta u/\Delta x$ en este caso es

$$\frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{u_2 - u_1}{d},$$

donde u_2 es la velocidad del gas junto a la superficie del cilindro interior y u_1 su velocidad junto a la superficie del cilindro exterior. Estas velocidades las igualamos a las de dichas superficies A y B , entonces

$$u_2 = 2\pi r_1 n; \quad u_1 = 0,$$

donde n es el número de revoluciones del cilindro interior en la unidad de tiempo, de donde

$$\frac{\Delta u}{\Delta x} = 2\pi \frac{r_1}{d} n.$$

Poniendo aquí los valores numéricos que se dan en las condiciones del ejemplo, hallamos

$$\frac{\Delta u}{\Delta x} = 2,3,14 \cdot \frac{8}{0,2} \cdot 10 \text{ s}^{-1} = 2512 \text{ s}^{-1}.$$

El coeficiente de rozamiento interior, según la fórmula (2), será

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda},$$

donde \bar{v} es la velocidad media aritmética de las moléculas; $\bar{\lambda}$, su recorrido libre medio, y ρ , la densidad del gas. Poniendo en la fórmula anterior (véase los § 45, 46, 50 y 53)

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n_0}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \quad \rho = \frac{p\mu}{RT},$$

$$n_0 = \frac{p}{kT} = \frac{pN}{RT},$$

obtenemos

$$\eta = \frac{\sqrt{8RT\mu}}{3\sqrt{2\pi^3 \cdot \sigma^2 N}}$$

R es la constante de los gases, igual a $8,31 \cdot 10^7$ ergios/grado mol; μ , el peso molecular del hidrógeno, igual a 2 g/mol y N , el número de Avogadro, igual a $6 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹. Poniendo los valores de T y σ que se dan en el ejemplo, hallamos:

$$\eta = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm s.}$$

Y aprovechando los valores obtenidos para el gradiente de velocidad $\frac{\Delta u}{\Delta x} = 2512 \text{ s}^{-1}$ y para el coeficiente de rozamiento interno $\eta = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm s}$ hallamos que la fuerza que actúa sobre la unidad de superficie del cilindro B , es:

$$\frac{f}{S} = \eta \cdot \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 2512 \text{ dinas/cm}^2 = 0,2 \text{ dinas/cm}^2,$$

o

$$\frac{f}{S} \cong 2 \cdot 10^{-4} \text{ gf/cm}^2.$$

§ 57. La conductividad térmica y el rozamiento interno en los gases a presión muy baja. Examinemos ahora las causas que hacen que los coeficientes de conductividad térmica y de rozamiento interno dependan de la presión cuando las presiones son muy bajas. Estudiemos primero el fenómeno de la conductividad térmica

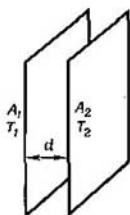


Fig. 141. El coeficiente de conductividad térmica comienza a depender de la presión cuando el recorrido libre de las moléculas se hace mayor que la distancia d entre las láminas.

Sean dos láminas paralelas A_1 y A_2 (fig. 141) separadas entre sí por una distancia d y mantenidas respectivamente a las temperaturas T_1 y T_2 . Entre estas láminas se encuentra un gas, el cual, debido a su conductividad térmica, transmite el calor de la lámina A_1 (suponiendo $T_1 > T_2$) a la lámina A_2 . Mientras el recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$ es pequeño en comparación con la distancia entre las láminas d , actúa el mecanismo de la transmisión del calor que hemos estudiado, es decir, las moléculas, al moverse desordenadamente, transmiten de una capa a otra la energía cinética. Pero cuando la presión es tan baja que el recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$ es igual o mayor que la distancia entre las láminas d , el mecanismo de la transmisión del calor es otro y consiste en que cada molécula, después de chocar con la lámina caliente A_1 , recibe una energía cinética w_1 , correspondiente a la temperatura T_1 , y sin sufrir colisión

nes llega a la lámina A_2 y le cede parte de su energía \bar{w}_1 . Esta misma molécula, después de rebotar en la lámina más fría A_2 , y con menos reservas de energía \bar{w}_2 , llega, sin chocar con nada, a la lámina A_1 y le quita parte de su energía. Si la presión sigue bajando, el número de moléculas n que realizan el transporte de energía de una lámina a otra, disminuye, su recorrido sigue siendo el mismo y las moléculas continúan pasando libremente de una a otra lámina. Es decir, al seguir bajando la presión, la conductividad térmica del gas disminuye. En fin de cuentas resulta que *el coeficiente de conductividad térmica de un gas depende de la presión cuando el recorrido libre medio de las moléculas es del mismo orden o mayor que la distancia d que hay entre los cuerpos separados por el gas que realiza la transmisión del calor.* Cuando $\lambda > d$ el coeficiente de conductividad calorífica es directamente proporcional a la presión p .



Fig. 142 Estructura de la vasija de Dewar (termo).

De forma completamente análoga se explica la relación de la dependencia que existe entre el coeficiente de rozamiento interno de los gases η y la presión, cuando esta última es muy baja. Si la distancia d , que separa las paredes entre las cuales circula el gas, es del mismo orden o menor que el recorrido libre medio de las moléculas λ , el coeficiente de rozamiento interno η comienza a depender de la presión p , y disminuye a la par que ésta.

De lo dicho se desprende que el valor absoluto de la presión p a partir del cual los coeficientes α y η dependen de la presión, viene determinado por la distancia que separa los cuerpos entre los cuales se realiza el transporte de calor o de la cantidad de movimiento. Por ejemplo, en el caso de dos láminas muy próximas entre sí, la conductividad térmica del gas encerrado entre ellas comienza a depender de la presión cuando p no es aún muy baja; pero si la distancia d , que separa estas láminas, aumenta, para poder apreciar la dependencia antedicha se necesita que el enrarecimiento del gas sea mucho mayor.

El hecho de que la conductividad térmica dependa de la presión, cuando ésta es baja, se aprovecha en la construcción de termos (o vasijas de Dewar). El termo ordinario no es más que una vasija de vidrio con paredes dobles (fig. 142). En el espacio que queda entre ellas se hace el vacío hasta un grado en que el recorrido libre medio de las moléculas es considerablemente mayor que la distancia entre la pared interior y la exterior. En estas condiciones, la conductivi-

dad térmica es menor que si entre las paredes hubiera aire a presión atmosférica.

En calidad de ejemplo, hagamos el siguiente cálculo: la distancia que separa las paredes de una vasija de Dewar es $d = 0,8$ cm. Entre estas paredes hay hidrógeno a la temperatura de 27° C. Considerando que el diámetro de las moléculas de hidrógeno es $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-8}$ cm, determinar qué presión p deberá tener el gas para que su conductividad térmica sea menor que a la presión atmosférica.

Para que el coeficiente de conductividad térmica sea menor que a la presión atmosférica, el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ de las moléculas de hidrógeno deberá ser mayor que la distancia d que separa las paredes de la vasija, es decir,

$$\bar{\lambda} > d.$$

El recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ de las moléculas, según la fórmula (4a) § 53, es

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0},$$

donde n_0 es el número de moléculas en la unidad de volumen. De acuerdo con la fórmula (9) § 46, el número de moléculas por unidad de volumen n_0 está relacionado con la presión p del gas por la correlación:

$$n_0 = \frac{p}{kT},$$

donde k es la constante de Boltzmann y T , la temperatura del gas. Poniendo este valor de n_0 en la expresión de $\bar{\lambda}$, obtenemos

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p},$$

de donde, por la condición $\bar{\lambda} > d$, se deduce, que la presión p debe satisfacer la relación:

$$p < \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 d}.$$

Poniendo aquí los valores numéricos dados, obtenemos

$$p < \frac{1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (2,3 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 0,8} \text{ barías} = 22,0 \text{ barías.}$$

Reduciendo esta presión a milímetros de la columna de mercurio, hallamos

$$p < 0,015 \text{ mm Hg.}$$

Es decir, para que la conductividad térmica sea menor que la normal, la presión del gas que queda entre las paredes de la vasija de Dewar debe ser menor de 0,015 mm Hg.

§ 58. Obtención y medición de las bajas presiones. La obtención de bajas presiones (o como suele decirse, del «vacío») juega en la actualidad un gran papel, tanto en las investigaciones que se hacen en los laboratorios, como en la técnica. El empleo del vacío para fines electrotécnicos y radiotécnicos (aparatos electrónicos como kenotrones, válvulas de radio, etc.) dio un poderoso impulso al de-

sarrollo de la técnica del vacío. Hay diferentes tipos de bombas que, con ciertas manipulaciones complementarias, permiten obtener presiones de 10^{-6} mm Hg y menores. A estas presiones, el recorrido libre de las moléculas de los gases alcanza decenas de metros.

La bomba de vacío más simple tiene una estructura muy semejante a la de las bombas de émbolo para agua, con la única diferencia de que sus elementos están mejor ajustados y guarnecidos. Pero en la actualidad las bombas de émbolo han sido desplazadas totalmente por otras, en las que el movimiento de vaivén del émbolo, tan incómodo desde el punto de vista mecánico, ha sido sustituido por el de rotación de unas paletas. La fig.

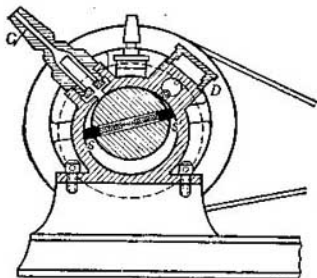


Fig. 143. Bomba de vacío (corte transversal).

143 representa la sección transversal de una bomba de este tipo.

Como puede verse, en la cavidad cilíndrica interior de una robusta caja se encuentra un cilindro metálico excéntrico. Dos paletas *S* y *S'*, colocadas en una ranura de dicho cilindro y empujadas por

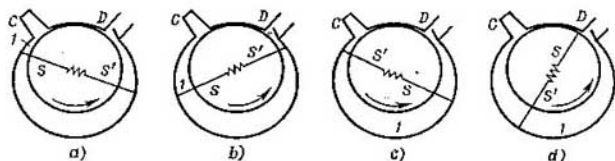


Fig. 144. Esquema del funcionamiento de la bomba de vacío: las paletas *S* y *S'*, al girar, aspiran el aire por el tubo *C* y lo expulsan por la válvula *D*.

un muelle que hay entre ellas, dividen en dos partes el espacio comprendido entre el cilindro y la pared interior de la caja. Los esquemas *a*, *b*, *c* y *d* de la fig. 144, que representan las posiciones sucesivas que ocupan las paletas *S* y *S'* al girar el cilindro en la dirección que indica la flecha, dan una idea clara del funcionamiento de la bomba. En la posición *a*, el gas que se aspira de la vasija, que se une al tubo *C*, penetra en el espacio *I*. A medida que gira el cilindro, la paleta *S* se va desplazando (posición *b*), con lo que el espacio *I* aumenta y el gas es aspirado a través del tubo *C*. Al seguir girando el cilindro, la

paleta S' cierra la comunicación entre el espacio I y el tubo C (posición c) y comienza a desalojar la porción de gas encerrada en el espacio I a través de la válvula D (posición d). La rotación del cilindro hace que este proceso de absorción del gas por el tubo C y de su expulsión al exterior por la válvula D , se repita constantemente.

El cilindro gira por la acción de un motor eléctrico. Para evitar que el gas se infiltre por debajo de las paletas y por otras partes, todos los elementos de la bomba se lubrican con aceite automáticamente y sin interrupción. Por esta razón las bombas de este tipo se denominan *bombas rotatorias de aceite*. Con frecuencia es toda la bomba la que se sumerge en un baño de aceite. Con estas bombas se pueden alcanzar vacíos de hasta 10^{-4} mm Hg.

Designemos la capacidad del recipiente en que se hace el vacío con la letra V y la presión inicial del gas que hay en ella con la letra p_0 . Al pasar por primera vez la paleta S se forma un espacio de volumen ΔV , que se llena con el gas aspirado del recipiente. Como resultado, en la vasija disminuye la presión hasta un valor

$$p_1 = p_0 \frac{V}{V + \Delta V}.$$

Después de engendrarse por segunda vez el espacio ΔV , la presión decae hasta el valor

$$p_2 = p_1 \frac{V}{V + \Delta V} = p_0 \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)^2$$

Continuando este razonamiento llegaremos a la conclusión de que, después de engendrarse n veces el espacio ΔV , en la vasija habrá decaído la presión hasta

$$p_n = p_0 \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)^n. \quad (1)$$

Si el número de revoluciones de las paletas es constante, el número de aspiraciones será directamente proporcional al tiempo que dure el bombeo, de donde podemos admitir que

$$n = n_0 t.$$

Poniendo este valor de n en la expresión (1), hallamos que

$$p_t = p_0 \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)^{n_0 t},$$

donde p_t es la presión que se obtiene en la vasija de la cual se extrae el aire, al cabo de un tiempo t . Esta última expresión también puede escribirse así:

$$\frac{p_0}{p_t} = \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right)^{n_0 t}. \quad (2)$$

La relación p_0/p_t crece a medida que disminuye la presión p_t en la vasija y caracteriza el funcionamiento de la bomba. Tomando logaritmos, obtenemos

$$\lg \frac{p_0}{p_t} = n_0 t \cdot \lg \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right).$$

Las magnitudes n_0 , V y ΔV son constantes para la bomba y la vasija dadas, por consiguiente,

$$\lg \frac{p_0}{p_t} = Ct, \quad (3)$$

donde C es una magnitud constante. Para caracterizar el funcionamiento de la bomba resulta cómodo el empleo de curvas, en las que se toman como abscisas el tiempo que dura el bombeo t y como ordenadas los valores de $\lg p_0/p_t$. En este diagrama la relación entre el $\lg p_0/p_t$ y el tiempo t viene dada por una recta. Pero en realidad, debido a la existencia de espacios perjudiciales, a que el funcionamiento de las válvulas no es ideal, etc., estas bombas no pueden proporcionar

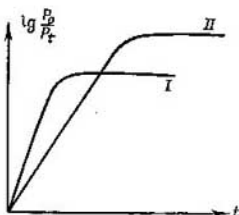


Fig. 145. Característica gráfica del funcionamiento de las bombas.

enrarecimientos infinitamente grandes. Para cada bomba existe una presión mínima determinada $p_{mín}$, la cual limita el enrarecimiento que puede lograrse con ella. Por esto, la dependencia gráfica entre el $\lg p_0/p_t$ y el tiempo t sólo estará representada por una línea recta mientras p_t sea considerablemente mayor que $p_{mín}$ (fig. 145). Pero cuando p_t se aproxime a $p_{mín}$, la bomba absorberá cada vez más despacio. Por esta razón, la dependencia entre el $\lg p_0/p_t$ y el tiempo t , para las bombas reales se representa por una curva, la cual, cuando el valor de t es grande, resulta paralela al eje de abscisas. Si se quiere comparar la acción de bombas diferentes hay que tomar los respectivos recipientes, en que se va a hacer el vacío, de forma que sus volúmenes sean iguales. En este caso, la velocidad de acción de la bomba dada estará determinada por el valor de la constante C . Las curvas que muestra la fig. 145 corresponden a dos bombas distintas. Por el procedimiento seguido al construir estas curvas vemos, que la I corresponde a una bomba que enrarece más de prisa, pero que es incapaz de proporcionar un buen vacío. La II , por el contrario, pertenece a una bomba que puede hacer un vacío mucho más perfecto, pero que enrarece más despacio.

En aquellos casos en que la vasija se une a la bomba por medio de un tubo, la velocidad de aspiración depende también de las dimensiones de dicho tubo, es decir, de su longitud y diámetro. Los tubos delgados y largos son los que más disminuyen la velocidad de aspiración. A grandes presiones, cuando el gas pasa por el tubo igual que si fuera un líquido viscoso, su volumen se determina por la fórmula de Poiseuille (§ 42), según la cual dicho volumen es directamente proporcional a la cuarta potencia del diámetro del tubo e inversamente proporcional a su longitud. A bajas presiones, cuando el recorrido libre medio \bar{l} de las moléculas es comparable con el diámetro y la longitud del tubo, la fórmula de Poiseuille no sirve. En este caso la masa del gas ΔM que pasa en la unidad de tiempo por un tubo de diámetro d y longitud l , con una caída de presión Δp , se expresa por la fórmula siguiente:

$$\Delta M = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{R}} \cdot \frac{d^3}{l} \sqrt{\frac{\mu}{T}} \Delta p, \quad (4)$$

donde R es la constante de los gases; μ , el peso molecular, y T , la temperatura absoluta del gas.

Como puede verse, en este caso, la cantidad de gas que pasa por el tubo, también depende mucho de su diámetro. Es decir, en todos los casos deben emplearse tubos de unión lo más anchos y cortos posibles.

Para conseguir presiones más bajas que las que se obtienen con las bombas rotatorias de aceite, en la actualidad se utilizan con preferencia las bombas de difusión, llamadas también bombas de condensación. Estas últimas no sirven para aspirar el gas que hay en los recipientes a partir de la presión atmosférica, pero pueden crear diferencias de presión suplementarias. Por esto se emplean acompañadas de bombas rotatorias de aceite del tipo que ya hemos descrito. Con la bomba rotatoria de aceite se consigue el vacío preliminar y, después, con la difusión, se alcanza el alto vacío. El tipo más

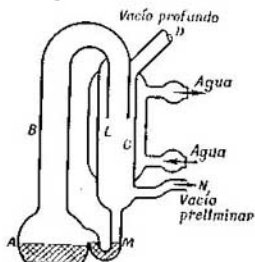


Fig. 146. Esquema de la bomba de difusión más sencilla.

simple de bomba de difusión de mercurio es el representado en la fig. 146. El mercurio que hay en la vasija A se calienta en un horno eléctrico. Los vapores de mercurio suben por el tubo B , salen por la tobera L , se condensan en las paredes C , que están refrigeradas por una camisa de agua, y retornan a la vasija A escurriendo por el tubo M . El chorro de vapor de mercurio que sale por la tobera L , arrastra las moléculas de gas que, por el tubo D , llegan del recipiente en que se hace el vacío y que luego son aspiradas por la bomba preliminar a través del tubo N .

Este principio del arrastre de las moléculas de gas por un chorro de vapores de mercurio en condensación tiene en la actualidad diversas variedades y existen numerosas estructuras de bombas de difusión, tanto de vidrio como metálicas. Se emplean con mucha frecuencia las llamadas bombas de múltiples etapas, en las cuales hay varias toberas situadas unas a continuación de otras. Las bombas de este tipo proporcionan un vacío más perfecto y pueden funcionar con peores vacíos preliminares.

Ultimamente se tiende a sustituir el mercurio de estas bombas por líquidos orgánicos con tensión de vapor muy reducida (como fracciones pesadas del petróleo y otros líquidos); este género de bombas suele denominarse de vapor de aceite.

Las bombas de difusión de mercurio tienen el inconveniente de que los vapores pueden penetrar en el recipiente que se vacía. La tensión

del vapor de mercurio a la temperatura de 20°C es igual a $0,00131\text{ mm Hg}$. Por consiguiente este tipo de bombas no puede engendrar de por sí presiones menores de $0,0013\text{ mm Hg}$. Para evitar este defecto, entre la bomba de difusión de mercurio y el recipiente en que se hace el vacío, se intercala un tubo acodado especial («trampa de mercurio») que se refrigera con aire líquido. A la temperatura de ebullición del aire líquido (-184°C) el mercurio se encuentra en estado sólido y la tensión de su vapor saturado es casi nula.

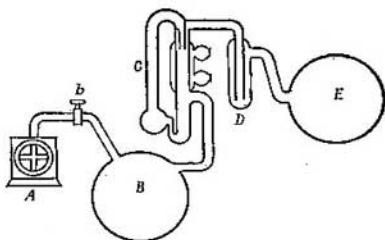


Fig. 147. Esquema de un conjunto para obtener alto vacío formado por una bomba preliminar y otra de difusión.

El conjunto completo se muestra esquemáticamente en la fig. 147, donde *A* es la bomba rotatoria de aceite para el vacío preliminar, movida por un motor eléctrico; *C*, la bomba de difusión; *D*, la trampa de mercurio, y *E*, el recipiente en que se hace el vacío. *B* es el



Fig. 148. Manómetro de mercurio.

mado balón de vacío preliminar, cuya misión es evitar el funcionamiento constante de la bomba de aceite *A*. Una vez que esta bomba *A* hace en el balón *B* un vacío preliminar suficiente, se cierra la llave de paso *b* y se para la bomba *A*. En estas condiciones, la bomba de difusión aspira el gas del recipiente *E* hacia el balón *B*.

Las bombas de vapor de aceite pueden funcionar sin trampas refrigeradas con aire líquido e incluso sin refrigeración de agua, puesto que los vapores saturados de los líquidos que en ellas se emplean tienen a 20°C una tensión mucho menor que la del vapor de mercurio.

El segundo problema de la técnica de alto vacío es el de la medición de las bajas presiones. Generalmente, con el manómetro de mer-

curio de tubo en U (fig. 148) pueden medirse presiones no menores de varias fracciones de milímetro de la columna de mercurio.

Por esto, para medir presiones más bajas, en los laboratorios se emplea mucho el *manómetro de McLeod* (fig. 149). El extremo *D* de este manómetro se pone en comunicación con el recipiente cuya presión *p* se quiere medir. Entonces, el gas a presión *p* llena todo el manómetro, incluso el depósito *E*. Cuando se sube el depósito *A*, que está en comunicación con el resto del manómetro por medio de un tubo de goma, el mercurio se eleva y aísla el depósito *E* y el capilar *B* del recipiente cuya presión se mide. Después, el mercurio sigue subiendo, hasta que llega a un determinado punto del capilar *B*. Supongamos que al ocurrir esto, el espacio libre que queda en el capilar *B*, sobre la superficie del mercurio, tiene un volumen igual a ΔV .

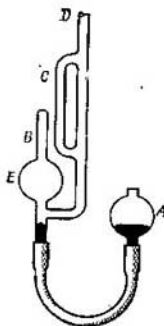


Fig. 149. Manómetro de McLeod.

Designando con la letra *V* el volumen conjunto del depósito *E* y el capilar *B*, tendremos, que el gas que se encontraba a la presión *p* resulta comprimido hasta la presión

$$p' = p \frac{V}{\Delta V}.$$

Cuando la relación $\frac{V}{\Delta V}$ es suficientemente grande, la presión *p'* es mucho mayor que la presión inicial *p* y puede medirse por la diferencia de alturas del mercurio en los capilares *B* y *C*. Midiendo *p'* y conociendo el valor numérico de la relación $\frac{V}{\Delta V}$, hallamos el valor de la presión *p* que se mide.

Sin embargo, el manómetro de McLeod tampoco sirve para medir presiones muy bajas ni presiones de vapores que se condensan con facilidad. Para estos fines se emplean otros tipos de manómetros. Como ejemplo indicaremos el *manómetro térmico*, que se funda en el hecho de que la conductividad térmica de los gases, a presiones muy bajas, depende de la presión. Prácticamente esta dependencia es una función lineal (véase el § 57). El manómetro térmico consiste en un matraz, dentro del cual hay un hilo metálico que se calienta con una corriente eléctrica. A una intensidad de corriente dada, la temperatura a que se calienta el hilo depende de sus pérdidas de calor, las cuales, a bajas presiones, dependen a su vez de la presión del gas cir-

cundante. De esta forma, la temperatura a que se calienta el hilo puede servir para medir la presión del gas que lo rodea. Esta temperatura del hilo se mide ordinariamente por las variaciones que experimenta su resistencia.

§ 59. Propiedades de los gases a presiones muy bajas. Cuando las presiones son tan bajas que el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ de las moléculas es del mismo orden que las dimensiones de los recipientes que contienen el gas, las propiedades de éste se diferencian de las que tiene a grandes presiones. Este estado del

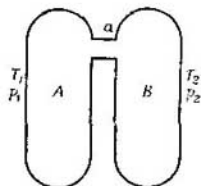


Fig. 150. Cuando los recipientes comunicantes A y B se encuentran en estado de ultraenrarecimiento y sus temperaturas T_1 y T_2 son diferentes, las presiones p_1 y p_2 que en ellos se establecen también son distintas.

gas se denomina *estado de ultraenrarecimiento*. En este estado se deja sentir, más directamente que a grandes presiones, la naturaleza cinético-molecular del gas.

Veamos lo que ocurre en dos recipientes A y B unidos entre sí por un tubo corto y recto a (fig. 150).

En condiciones normales la presión del gas en las vasijas comunicantes es igual; esto ocurre incluso cuando las temperaturas T_1 y T_2 , de ambos recipientes, son distintas.

En estado de ultraenrarecimiento, cuando el recorrido libre de las moléculas es mayor que la longitud del tubo a , éstas pasan sin colisión a todo lo largo de dicho tubo, lo que conduce, como ahora veremos, a una desigualdad entre las presiones p_1 y p_2 de ambos recipientes. La condición de equilibrio se reduce a que el número de moléculas que pasan, a través del tubo a , desde el recipiente A hasta el B y el de las que lo hacen en sentido contrario, desde el recipiente B hasta el A , debe ser igual. En estado de ultraenrarecimiento, el número de moléculas que pasa por el tubo es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen n_0 y a su velocidad media \bar{v} . De donde la condición de equilibrio será:

$$n_{01} \cdot \bar{v}_1 = n_{02} \cdot \bar{v}_2, \quad (1)$$

donde n_{01} es el número de moléculas por unidad de volumen que se encuentran en el recipiente A ; n_{02} , el número de moléculas por unidad de volumen que se encuentran en el recipiente B , y \bar{v}_1 y \bar{v}_2 , las velocidades medias de las moléculas en los recipientes A y B respectivamente. Como $n_0 = p/kT$, la correlación (1) puede escribirse así:

$$\frac{p_1}{T_1} \cdot \bar{v}_1 = \frac{p_2}{T_2} \cdot \bar{v}_2;$$

finalmente, teniendo en cuenta que las velocidades v_1 y v_2 son respectivamente proporcionales a $\sqrt{T_1}$ y $\sqrt{T_2}$, obtenemos definitivamente la condición de equilibrio en la forma siguiente:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}},$$

de donde

$$p_2 = p_1 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (2)$$

De esta forma, cuando el gas se encuentra en estado de ultraenrrecimiento y los dos recipientes comunicantes en estado de equilibrio, las presiones existentes en estos últimos sólo serán diferentes si son distintas sus temperaturas. Cuando la densidad de los gases es grande, la presión que existe en los recipientes comunicantes se equilibra por medio de la corriente del gas que, como si fuera un medio continuo, irá desde el recipiente en que la presión es mayor al recipiente en que ésta es menor.

Examinemos otro fenómeno característico también del gas ultraenrrecido. Sea un recipiente en el que se encuentran dos láminas 1 y 2, colocadas paralelamente entre sí (fig. 151). Supongamos que la temperatura de la lámina 1 es

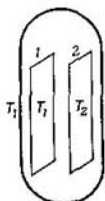


Fig. 151. Esquema del manómetro absoluto.

igual a la temperatura T_1 de las paredes del recipiente y llamemos T_2 a la temperatura de la lámina 2. Cuando se dan las condiciones del gas ultraenrrecido, las moléculas se mueven libremente, sin chocar unas con otras.

Veamos lo que ocurre con el gas que se encuentra entre las láminas 1 y 2. Como las moléculas no chocan, tampoco intercambian entre sí sus energías. El intercambio de energía solamente existe cuando las moléculas chocan con las láminas 1 y 2, cuyas temperaturas, como hemos dicho, son iguales respectivamente a T_1 y T_2 . Por esto, podemos considerar, que el gas que hay entre estas láminas se comporta como si estuviera constituido por dos gases diferentes: las moléculas de uno de estos gases tienen una velocidad media \bar{v} , correspondiente a la temperatura T_1 , mientras que las moléculas del otro tienen una velocidad media \bar{v}' , que corresponde a la temperatura T_2 . Llamemos respectivamente n_0 y n_0' a los números de moléculas por unidad de volumen de estos dos grupos de moléculas.

En estas condiciones, la presión p' que ejerce el gas, comprendido entre las dos láminas sobre la lámina 1, estará integrada por las presiones ejercidas por los dos grupos de moléculas (es decir, por las moléculas de los dos gases supuestos. *N. del T.*), de donde

$$p' = \frac{1}{3} n_0' m \bar{v}'^2 + \frac{1}{3} n_0 m \bar{v}^2, \quad (3)$$

donde m es la masa de las moléculas.

Llamando n_0 al número de moléculas por unidad de volumen del gas contenido en el recipiente (pero que no se encuentra entre las láminas) y considerando que la velocidad de estas moléculas es igual a \bar{v} , puesto que la temperatura de las paredes del recipiente, cuya superficie es considerablemente mayor que la de las láminas, coincide con la temperatura de la primera lámina, tendremos

mos, que la presión que ejercen estas moléculas sobre la lámina 1 será igual a

$$p = \frac{1}{3} n_0 m \bar{v}^2. \quad (4)$$

La condición de equilibrio del gas ultraenrarecido consiste en que el número de moléculas que pasan por una superficie cualquiera en una dirección, debe ser igual al número de las que lo hacen en sentido contrario.

Por esto, en el espacio entre las láminas 1 y 2 deberá cumplirse la condición:

$$n_0 \bar{v}' = n_0 \bar{v}'' \quad (5)$$

Examinemos ahora lo que ocurre en la superficie lateral imaginaria que limita el volumen de gas comprendido entre las láminas. A través de cualquier área de esta superficie saldrán, desde el interior de dicho volumen, moléculas de los dos grupos, cuyas velocidades serán respectivamente \bar{v}' y \bar{v}'' ; pero al interior de dicho volumen llegarán solamente moléculas con velocidad \bar{v}' , cuyo número por unidad de volumen es igual a n_0 . Por consiguiente, para que exista equilibrio entre el gas comprendido entre las láminas 1 y 2 y el gas del recipiente que se encuentra fuera de ellas, será necesario que

$$n_0 \bar{v}' + n_0 \bar{v}'' = n_0 \bar{v}'. \quad (6)$$

De las igualdades (5) y (6) hallamos:

$$n_0 \bar{v}' = n_0 \bar{v}'' = \frac{1}{2} n_0 \bar{v}'.$$

después de lo cual, la expresión (3) para p' puede escribirse:

$$p' = \frac{1}{6} n_0 m \bar{v}' (\bar{v}' + \bar{v}''), \quad \text{o}$$

$$p' = \frac{1}{6} n_0 m \bar{v}'^2 \left(1 + \frac{\bar{v}''}{\bar{v}'} \right).$$

Utilizando la fórmula (4) y teniendo en cuenta que

$$\frac{\bar{v}''}{\bar{v}'} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \quad \text{obtenemos } p' = \frac{p}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \right).$$

De donde la diferencia de presiones que experimenta la lámina 1 será:

$$\Delta p = p' - p = \frac{p}{2} \left(\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - 1 \right). \quad (7)$$

La fórmula (7) muestra que cuando $T_2 > T_1$, sobre la lámina 1 actúa una fuerza que tiende a separarla de la lámina 2, mientras que cuando $T_2 < T_1$, la fuerza que actúa sobre la lámina 1 tiende a aproximarla a la lámina 2. El valor numérico de esta fuerza es proporcional a la presión p del gas que hay en el recipiente. Este fenómeno puede servir de base para la construcción de un manómetro que sirva para medir el valor absoluto de la presión p en las condiciones propias del ultraenrarecimiento. En principio, la estructura de este manómetro coincide con el esquema de la fig. 151. Pero la lámina 1 se hace móvil, con lo cual, la fuerza que actúa sobre ella puede medirse por el ángulo de desviación que produce. Conociendo esta fuerza y las temperaturas T_1 y T_2 , la presión p puede calcularse por la fórmula (7).

§ 60. Gases reales. Ecuación de Van der Waals. El modelo cinético-molecular del gas que estudiamos en el § 46 parte de la suposi-

ción de que el gas está formado por moléculas semejantes a esferas elásticas que se mueven caóticamente. Entre estas moléculas no existen más fuerzas que las que producen sus choques y, por consiguiente, son exclusivamente fuerzas elásticas de repulsión. Las dimensiones de las moléculas se consideran tan pequeñas, en comparación con las distancias medias que hay entre ellas, que pueden despreciarse. Este modelo es el del gas ideal, es decir, el de un gas que cumple exactamente las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac. Pero los gases reales, como ya indicamos, solamente cumplen estas leyes aproximadamente. A grandes presiones todos los gases se apartan manifiestamente de la ley de Boyle-Mariotte.

Al considerar que las moléculas son esferas, tenemos que admitir que sus radios son magnitudes del orden de 10^{-8} cm. De donde el volumen de una molécula será

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3 \cong 4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

En 1 cm^3 de gas, en condiciones normales, hay un número de moléculas $n_0 \cong 3 \cdot 10^{19}$, de donde el volumen total de las propias moléculas que se encuentran en 1 cm^3 es igual a $V' = n_0 v \cong 10^{-4} \text{ cm}^3$, es decir, que, cuando el gas está a 1 atm de presión y a la temperatura de 0°C , el volumen de las propias moléculas ocupa solamente una diezmilésima parte del volumen del gas. Pero a la presión de 5000 atm, según la ley de Boyle-Mariotte, el volumen, que inicialmente era igual a 1 cm^3 , debe disminuir hasta $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ y, en este caso, la mitad del volumen del gas estará ocupada por el volumen de las propias moléculas. En estas condiciones es evidente que no sirve el modelo de gas que hemos indicado y quedan claras las divergencias entre las cualidades de los gases reales y la ley de Boyle-Mariotte. De esta forma, las causas de la discrepancia entre las cualidades de los gases reales y las de los gases perfectos se debe, en primer lugar, a que las moléculas tienen sus propias dimensiones y, en segundo, a que el carácter de las fuerzas que actúan entre las moléculas es mucho más complejo que el que existe entre las esferas elásticas.

Estas dos causas fueron tenidas en cuenta por Van der Waals. La primera, es decir, las dimensiones de las propias moléculas, influye haciendo que éstas se muevan, dentro de los recipientes en que se encuentra el gas, con menos libertad que si fueran esferas puntuales. El espacio apto para el movimiento libre de las moléculas es menor que el volumen geométrico del recipiente V en una cierta magnitud b . Esta magnitud b está relacionada con el volumen propio de las moléculas y puede considerarse constante para una cantidad de gas dada*); por esto, en la ecuación de estado debe sustituirse el volumen V por el $V - b$.

*) El volumen irreductible b de las moléculas suele llamarse covolumen. (N. del T.)

Para un mol de gas ideal tenemos la ecuación

$$pV_0 = RT. \quad (1)$$

Como hemos dicho, teniendo en cuenta el papel que desempeñan las dimensiones de las propias moléculas, debemos sustituir el volumen molecular V_0 por la magnitud $V_0 - b$:

$$p(V_0 - b) = RT. \quad (2)$$

De la ecuación (1) se deduce que cuando $p \rightarrow \infty$ el volumen del gas $V_0 \rightarrow 0$, es decir, que si sobre el gas se ejerce una presión infinita, su volumen tiende a cero, cosa imposible, puesto que el gas se comprime a expensas de la disminución del espacio libre que hay entre sus moléculas, de donde se deduce que, a grandes presiones, las moléculas se encuentran unas junto a otras y, por consiguiente, la compresibilidad del gas deberá ser muy pequeña. Por la fórmula (2), cuando

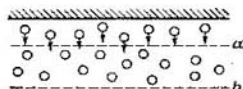


Fig. 152. Acción recíproca de las moléculas del gas.

$p \rightarrow \infty$ el volumen del gas $V_0 \rightarrow b$; de esta forma, la magnitud b representa el volumen a que tiende el mol V_0 a presiones muy altas; este volumen es igual al que ocupan todas las moléculas que integran un mol cuando están muy apretadas entre sí.

La segunda causa, es decir, la existencia de fuerzas que actúan entre las moléculas, se reduce a que éstas, cuando se encuentran a cierta distancia unas de otras, se atraen entre sí. Estas fuerzas de atracción sólo son reemplazadas por fuerzas repulsivas, más intensas que ellas, cuando las distancias entre las moléculas son muy pequeñas (es decir, en el momento del choque). Estas fuerzas de atracción entre las moléculas dan lugar a que el volumen V , que ocupa el gas, sea menor que el que le corresponde por la ley de Boyle-Mariotte, es decir, como si se encontrara sometido a una presión p' mayor que la presión exterior p que ejercen sobre él las paredes del recipiente en que se encuentra. Por lo tanto, en la expresión (2) habrá que sustituir la presión exterior p por la magnitud $p' = p + p_i$, con lo cual obtendremos:

$$(p + p_i)(V_0 - b) = RT. \quad (3)$$

La magnitud p_i se llama *presión interna del gas*.

El papel de las fuerzas atractivas mencionadas se deja sentir sobre las moléculas que se hallan en el interior de la masa del gas de forma diferente que sobre aquellas que están cerca de las paredes. Porque, a pesar de que las fuerzas de atracción entre las moléculas disminuyen al aumentar la distancia menos que las de repulsión, sólo

se manifiestan a pequeñas distancias. Por esto, sobre cada molécula del gas sólo actúan las fuerzas atractivas de las moléculas próximas. Dentro del gas cada molécula está rodeada de otras por todas partes y, en general, las fuerzas de atracción que actúan sobre ella se compensan entre sí. Pero junto a las paredes (fig. 152), las moléculas del gas se encuentran en otras condiciones: sobre ellas sólo ejercen atracción las moléculas que se encuentran algo más alejadas de dicha pared. Hablando en términos generales, entre las moléculas que se hallan junto a las paredes y las que forman el cuerpo de que están hechas estas últimas debe existir cierta interacción. Sin embargo, cuando entre ellas existe equilibrio térmico y siempre que las moléculas del gas no se adhieran a la pared, la energía media de las moléculas que rebotan en ésta es igual a la energía media de las que llegan a ella. Por esta razón, en términos medios, el fenómeno se desarrolla lo mismo que si los choques de las moléculas con las paredes fueran perfectamente elásticos. De esto se deduce, que la influencia de las paredes puede despreciarse.

Como quiera que las fuerzas de atracción entre las moléculas disminuyen bastante de prisa, podemos considerar, que sobre las moléculas que están junto a las paredes sólo actúan aquellas otras que se encuentran a una distancia no mayor de r , es decir, las que se encuentran dentro de la capa ab (fig. 152). El número de moléculas que hay en esta capa es proporcional al de moléculas por unidad de volumen n_0 . De esta forma, la acción de las fuerzas atractivas que tienden a separar las moléculas de la pared es proporcional a n_0 . Pero además, el número de moléculas que chocan con dicha pared también es proporcional a n_0 . Resulta, pues, que la fuerza que actúa sobre las moléculas que se hallan junto a la pared, y que *está dirigida hacia el interior del gas*, es proporcional a n_0^2 . Esta fuerza, referida a la unidad de superficie, es la que determina la presión interna del gas p_i .

La magnitud de la presión interna p_i depende también de la naturaleza de las propias moléculas que actúan entre sí, de donde se deduce que

$$p_i = a' n_0^2,$$

donde a' es una constante que depende de la clase de moléculas de que se trate. Como $n_0 = \frac{N}{V_0}$, siendo N el número de Avogadro y V_0 el volumen de un mol del gas, la expresión de p_i puede escribirse así:

$$p_i = \frac{a' N^2}{V_0^2}$$

o llamando a al producto $a' N^2$,

$$p_i = \frac{a}{V_0^2}. \quad (4)$$

Poniendo el valor de la presión interna p_i , dado por la fórmula (4), en la expresión (3), obtenemos la ecuación de Van der Waals para un mol de gas:

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT. \quad (5)$$

Las correcciones a y b (copresión y covolumen) de Van der Waals son constantes para cada gas, con un alto grado de exactitud. Para gases distintos estas correcciones varían. Sus valores numéricos se determinan partiendo de datos empíricos. La constante R de la ecuación de Van der Waals conserva el valor de la constante de los gases.

Cuando el volumen molecular V_0 es muy grande, la corrección b puede despreciarse, en comparación con V_0 , y la magnitud $\frac{a}{V_0^2}$ también se puede desestimar en comparación con p ; en este caso, la ecuación de Van der Waals se convierte en la ecuación (1).

De esta forma se revela inmediatamente el carácter aproximado de la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron, la cual puede dar buenas aproximaciones reales únicamente cuando las presiones p son pequeñas (y los volúmenes V_0 , grandes); si las presiones p son grandes, hay que tener en cuenta el papel de las correcciones a y b , es decir, emplear la fórmula de Van der Waals (5).

La fórmula de Van der Waals tampoco es absolutamente exacta, pero da aproximaciones a la realidad mucho mejores que las de la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron. En la tabla VIII se dan los

Tabla VIII
Comparación de los datos empíricos con los
obtenidos por las fórmulas de Van der Waals para
1 l de nitrógeno a 0° C

Presión p en atm	pV en atm l	$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b')$ en atm l
1	1,0000	1,000
100	0,9941	1,000
200	1,0483	1,009
500	1,3900	1,014
1000	2,0685	0,893

resultados de la comparación de los datos obtenidos por las fórmulas de Mendeléiev-Clapeyron y de Van der Waals con los datos experimentales del nitrógeno, hasta una presión del 1000 atm.

Si el nitrógeno cumpliera exactamente la ecuación de estado de los gases perfectos, el producto de su presión p por el valor del volu-

men V , obtenido por medio de mediciones experimentales a una temperatura determinada T , debería permanecer constante para todas las presiones. Pero en realidad, como indicamos en el § 44, este producto pV no es constante, sino que toma los valores que dimos en la tercera columna de la tabla II (§ 44) y que repetimos ahora en la tabla VIII. A grandes presiones, el nitrógeno es menos compresible de lo que prevé la ley de Boyle-Mariotte. A 1000 atm el volumen real del nitrógeno es más de dos veces mayor que el que se calcula por la ecuación de estado de los gases perfectos.

En la tercera columna de la tabla VIII se incluyen los valores

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right) (V - b'),$$

obtenidos para este mismo nitrógeno, a 0° C, después de poner en esta expresión los valores empíricos de V . Las correcciones a' y b' se han referido a la cantidad de nitrógeno dada (véase la letra pequeña). Para ellas se han tomado los valores $a' = 1,65 \cdot 10^{-3}$ atm l² y $b' = 1,36 \cdot 10^{-3}$ l. A temperatura T constante, según la fórmula de Van der Waals, esta expresión debe permanecer constante para todas las presiones p .

Los datos de la tabla VIII muestran, que la fórmula de Van der Waals, en todo el intervalo de presiones desde 1 hasta 1000 atm, concuerda mucho mejor con los datos empíricos que la de Mendeléiev-Clapeyron. La discrepancia entre los datos prácticos del nitrógeno y los que proporciona la fórmula de Van der Waals no excede de un 2%, mientras que la de la ecuación de estado de los gases perfectos a $p = 1000$ atm es mayor de un 100%.

La ecuación de Van der Waals, expresada por la fórmula (5), se refiere a un mol de gas. Veamos cómo hay que cambiarla para que pueda aplicarse a cualquier masa de gas m . De acuerdo con la denominación adoptada, V_0 es el volumen del gas correspondiente a un mol. Llamando V al volumen del gas correspondiente a la masa m , a la temperatura y presión dadas, tendremos:

$$V = \frac{m}{\mu} V_0, \quad (6)$$

donde μ es el peso molecular del gas.

Poniendo en la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right) (V_0 - b) = RT$$

en lugar de V_0 su valor con relación a V por la fórmula (6), obtenemos

$$\left(p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (7)$$

La expresión (7) es la fórmula de Van der Waals referida a cualquier masa m de gas, en la cual las correcciones a y b tienen el mismo valor numérico que cuando se trataba de un mol.

§ 61. Puntualización del carácter de las correcciones de Van der Waals. Examinemos más detalladamente el papel que desempeñan las dimensiones propias de las moléculas.

Al deducir las correlaciones fundamentales de la teoría cinética de los gases, en el § 46, consideramos que las moléculas se mueven libremente de una pared a otra. El tiempo Δt , que transcurre desde que una molécula dada choca con una pared hasta que vuelve a ella, lo supusimos igual al tiempo necesario para que dicha molécula recorra transversalmente el recipiente hacia adelante y hacia atrás. Pero si se tienen en cuenta los choques intermoleculares, resulta que ciertas moléculas, después de sufrir una colisión con otras,

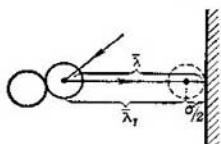


Fig. 153. Choque de una molécula con la pared.

regresan a la pared antes, mientras que otras, por el contrario, llegan más tarde, ya que a causa de los choques siguen una trayectoria en línea quebrada. El valor medio de Δt sigue siendo el mismo que si no existieran choques intermoleculares. Pero esto solamente es así mientras despreciamos las dimensiones propias de las moléculas. Veamos lo que ocurre con una molécula de diámetro σ , que después de rebotar en la pared, choca con otra molécula y retorna a la misma pared (fig. 153). Al producirse el choque, el centro de esta molécula no llega a la pared, sino que se queda a una distancia de ella igual a su radio $r = \frac{\sigma}{2}$.

A esta misma distancia $r = \frac{\sigma}{2}$ se encontrará también el centro al chocar con la otra molécula. Por lo tanto, el recorrido libre resulta disminuido en la magnitud $r + r = \sigma$. No obstante, teniendo en cuenta los choques intermoleculares oblicuos, esta disminución no es tan importante. Los cálculos realizados demuestran que es igual a $\sigma/2$.

De esta forma, el recorrido libre $\bar{\lambda}$ resulta mermado en la magnitud $\sigma/2$, es decir, será igual a $\bar{\lambda}' = \bar{\lambda} - \frac{\sigma}{2}$. De donde el recorrido libre medio de las moléculas que chocan con la pared es $\frac{\bar{\lambda}'}{\bar{\lambda}}$ veces menor, mientras que el número de choques de las moléculas con dicha pared y, por consiguiente, la presión, resultarán $\frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}'}$ veces mayores.

De aquí se deduce, que el producto pV_0 , para un volumen molar dado V_0 , no será igual a la magnitud RT , como prevé la ecuación

de estado de los gases perfectos, sino a una magnitud $\frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}'}$ veces mayor

$$pV_0 = RT \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}'}. \quad (1)$$

Y como

$$\bar{\lambda}' = \bar{\lambda} - \frac{\sigma}{2}, \text{ tendremos que } \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}'} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda} - \frac{\sigma}{2}} = \frac{1}{1 - \frac{\sigma}{2\bar{\lambda}}}$$

Tomando para el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ el valor expresado por la fórmula (4a) § 53, obtenemos

$$\frac{1}{1 - \frac{\sigma}{2\bar{\lambda}}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi n_0 \sigma^3},$$

donde n_0 es el número de moléculas por unidad de volumen. Como se trata de un mol de gas, cuyo volumen es igual a V_0 , resulta que $n_0 = \frac{N}{V_0}$, donde N es el número de Avogadro, por lo tanto

$$\frac{1}{1 - \frac{\sigma}{2\bar{\lambda}}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \frac{N}{V_0} \sigma^3}.$$

Haciendo la sustitución

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^3 N = b, \quad (2)$$

obtenemos

$$\frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda}'} = \frac{1}{1 - \frac{\sigma}{2\bar{\lambda}}} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_0}}.$$

Y poniendo esta expresión de $\bar{\lambda}/\bar{\lambda}'$ en (1), hallamos

$$pV_0 = RT \frac{1}{1 - \frac{b}{V_0}} \text{ o } p(V_0 - b) = RT.$$

Es decir, llegamos a la fórmula (2) del § 60, deducida allí por un método menos riguroso. Esta deducción que acabamos de hacer relaciona el valor de la constante b con las dimensiones de las moléculas σ [fórmula (2)]. Sabiendo que el volumen de una molécula v es igual a

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi \sigma^3,$$

por la fórmula (2) tenemos:

$$b = 3 \sqrt{2} \cdot v N \cong 4v \cdot N. \quad (2a)$$

Y como quiera que vN representa de por sí el volumen de todas las moléculas contenidas en un mol de gas, por la fórmula (2a) tenemos que: *la corrección de Van der Waals al volumen molecular b es igual aproximadamente, al cuádruplo del volumen de las propias moléculas.*

La correlación (2) permite, conociendo el valor numérico de la corrección b de Van der Waals, determinar el diámetro de las moléculas σ . Efectivamente, partiendo de (2), tenemos

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{b\sqrt{2}}{\pi N}} \cong \sqrt[3]{\frac{1,4b}{\pi N}}.$$

Por ejemplo, para el oxígeno $b = 31,6 \text{ m}^3/\text{mol}$, de donde obtenemos que, el diámetro (eficaz) de las moléculas de oxígeno es igual a

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 31,6}{3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} \text{ cm} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

lo cual concuerda bien con los valores de σ obtenidos por otros procedimientos

La segunda corrección de Van der Waals a está relacionada con el carácter de las fuerzas intermoleculares.

Estudiemos más detalladamente este carácter. Las moléculas son de por sí sistemas eléctricos complejos sometidos a las leyes de la mecánica cuántica. Las fuerzas intermoleculares tienen, en parte, carácter de fuerzas de Coulomb (de atracción entre cargas de signo contrario y de repulsión entre cargas del mismo signo) y, en parte, otro carácter que sólo se explica por la mecánica de los cuantos. En general, se puede suponer, que entre las moléculas (consideradas ordinariamente como dipolos eléctricos) existen simultáneamente fuerzas de atracción f_1 y fuerzas de repulsión f_2 .

Llamemos por r la distancia entre dos moléculas A y B .

Ambas fuerzas, es decir, la de atracción f_1 , que tomaremos como negativa, y la de repulsión f_2 , que tomaremos como positiva, pueden considerarse inversamente proporcionales a ciertas potencias κ_1 y κ_2 de la distancia r que hay entre las moléculas.

$$f_1 = -\frac{C_1}{r^{\kappa_1}}; \quad f_2 = \frac{C_2}{r^{\kappa_2}},$$

donde C_1 y C_2 son magnitudes constantes.

Cuando $\kappa_2 > \kappa_1$, la fuerza repulsiva f_2 disminuye más de prisa, al aumentar la distancia, que la fuerza atractiva f_1 . En este caso, la fuerza total $f = f_1 + f_2$, a grandes distancias será una fuerza de atracción, mientras que a pequeñas distancias lo será de repulsión.

A las fuerzas f_1 y f_2 les corresponden las energías potenciales E_{p_1} y E_{p_2} , iguales respectivamente a

$$E_{p_1} = -\frac{C_1}{r^{\kappa_1}}, \quad E_{p_2} = \frac{C_2}{r^{\kappa_2}}, \quad (3)$$

donde C' y C'' son unas nuevas constantes y los exponentes k_1 y k_2 son iguales respectivamente a $k_1 = \kappa_1 - 1$ y $k_2 = \kappa_2 - 1$. A la fuerza de atracción f_1 le corresponde una energía potencial negativa (véase el § 33), mientras que a la de repulsión f_2 , una energía potencial positiva. Representemos las energías potenciales E_{p_1} y E_{p_2} gráficamente, en relación con la distancia entre las moléculas r (fig. 154, a). Cuando $k_2 > k_1$, la curva que representa a E_{p_2} asciende más bruscamente si las distancias r son pequeñas, mientras que

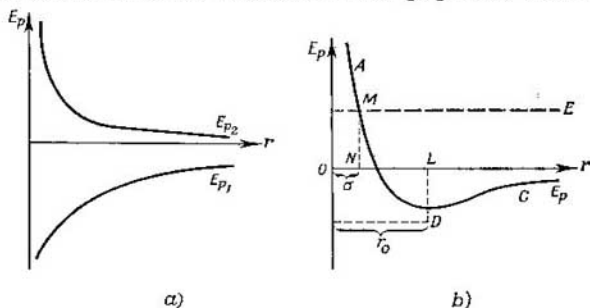


Fig. 154. a) Variación de la energía potencial de atracción E_{p_1} y de repulsión E_{p_2} entre dos moléculas; b) variación de la energía potencial total de la acción intermolecular.

la curva E_{p_1} , en estas mismas condiciones desciende menos bruscamente. La curva resultante, que da el total de la energía potencial mutua de dos moléculas $E_p = E_{p_1} + E_{p_2} = -\frac{C'}{r^{k_1}} + \frac{C''}{r^{k_2}}$, está representada por una curva continua en la fig. 154, b. La rama descendente CD de esta curva corresponde a las distancias r grandes, en las cuales la resultante de la interacción molecular $f = f_1 + f_2$ es una fuerza atractiva. La rama ascendente DA , por el contrario, es la correspondiente a las distancias r pequeñas, para las que la fuerza f es repulsiva. Cuando la distancia entre las moléculas es $r_0 = OL$, ambas fuerzas, es decir, la fuerza de repulsión f_2 y la de atracción f_1 , son numéricamente iguales entre sí. En este punto la fuerza resultante f es igual a cero. El punto L corresponde al sitio más bajo del pozo de potencial D . Este es precisamente el punto de equilibrio. No obstante, la distancia r_0 nos da en realidad solamente la situación de equilibrio de las moléculas A y B entre sí, cuando la energía total E de estas moléculas es menor que la «profundidad» del pozo de potencial D . Como quiera que dentro de los límites del pozo

la energía potencial E_p , es negativa, las dos moléculas, que al principio se encontraban a gran distancia una de otra y que después se fueron acercando, siempre tendrán una reserva de energía mayor que la «profundidad» del pozo de potencial D y, por lo tanto, no podrán juntarse por la acción de las fuerzas de Van der Waals ni formar una molécula más compleja. La unión de las moléculas formando una más compleja es posible únicamente cuando se produce un choque triple, es decir, cuando una tercera molécula se lleva el exceso de energía. Pero incluso en estos casos, si las temperaturas T no son demasiado bajas, la energía media $\frac{1}{2} kT$, correspondiente a un grado de libertad, será mayor que el valor de la energía potencial E_{p_0} en el pozo, y la molécula compleja recién formada no podrá ser mantenida por las fuerzas de Van der Waals y se volverá a desintegrar.

Designemos por E_c la energía cinética y supongamos que la energía total $E = E_c + E_p$, está representada por la recta de puntos trazada en la fig. 154b. Considerando que la molécula A está inmóvil y que la molécula B se mueve con relación a ella, tendremos (compárese este razonamiento con el del § 33), que la molécula B , empujando desde grandes distancias r , y hasta llegar a r_0 , se mueve en dirección a la molécula A con una velocidad cada vez mayor, debido a las fuerzas atractivas que existen en este tramo. Al llegar al punto L , correspondiente a la distancia de equilibrio entre las moléculas, la B tiene una reserva de energía cinética $E_c = E - E_p$, gracias a la cual atraviesa la posición de equilibrio L y sigue aproximándose a la molécula A , venciendo las fuerzas de repulsión, hasta que toda su energía cinética se transforma en la energía potencial representada por el segmento NM . Después de perder su energía cinética, cuando $r = \sigma$, siendo $\sigma = ON$ la abscisa del punto M , la molécula B , influida por las fuerzas de repulsión, comienza a separarse de la molécula A y vuelve a pasar por todas las etapas del movimiento que hemos analizado, pero en sentido contrario. La distancia $ON = \sigma$ determina precisamente la mínima a que se aproximan entre sí los centros de las moléculas en el instante del choque. El segmento $\sigma = ON$ representa por lo tanto el diámetro eficaz (suma de los «radios») de las moléculas. Como vemos, el valor de σ depende del valor de la energía total E , es decir, de la velocidad con que la molécula B se mueve en dirección a la molécula A , cuando se encuentra a una gran distancia r de ella. Cuanto mayor sea E , tanto más alto se encontrará el punto de intersección de la recta, que representa la energía total E , con la curva que representa la energía potencial E_p y, por consiguiente, menor será σ . De esta forma, el diámetro eficaz σ de las moléculas no es una magnitud constante, sino que depende de la velocidad de las moléculas que chocan. Sin embargo, cuando en el tramo próximo al punto M la curva potencial se eleva

bruscamente, al aumentar la energía E el segmento $ON = \sigma$ varía poco, es decir, en este caso, el diámetro eficaz σ no depende mucho de la velocidad de las moléculas.

El carácter de las fuerzas que examinamos demuestra, que el proceso del choque entre moléculas no se parece, en general, al de dos esferas elásticas. El «choque» de las moléculas es el resultado de la acción de las fuerzas intermoleculares de repulsión, que dependen de la distancia r que hay entre ellas y que aumentan rápidamente al disminuir ésta.

§ 62. Isotermas de Van der Waals. Estado crítico de la sustancia. La ecuación de Van der Waals.

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad (1)$$

es una ecuación algebraica de tercer grado con respecto a V_0 . Por consiguiente, puede dar uno o tres valores diferentes para el volumen molecular V_0 , según sean los valores de p y T^*). Representando

gráficamente la relación entre p y V_0 de la ecuación de Van der Waals, para diferentes T , obtenemos una serie de isotermas (fig. 155). Cada una de las curvas de la fig. 155 (isotermas) corresponde a una temperatura T : cuanto mayor es esta temperatura, más a la derecha y más alta se encuentra la isoterma en la antedicha figura. Como vemos, la

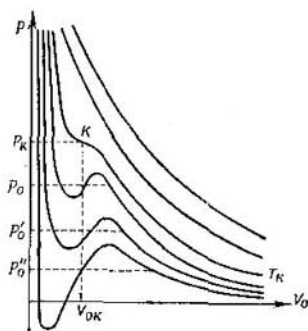


Fig. 155. Isotermas de Van der Waals.

isoterma sólo crece monótonamente al disminuir V_0 (de forma parecida a la isoterma correspondiente a la ley de Boyle-Mariotte), cuando las temperaturas T son elevadas. En esta isoterma, a cada valor de la presión p le corresponde un valor determinado del volumen molecular V_0 , es decir, lo mismo que ocurre cuando el gas cumple la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron. A temperaturas más bajas, en un campo determinado de presiones y volúmenes las isotermas presentan ondulaciones. En este campo, en términos generales, a cada presión p le corresponden tres valores del volumen V_0 .

* Toda ecuación algebraica de tercer grado con coeficientes reales y término independiente tiene siempre tres soluciones, pero dos de ellas pueden ser complejas. Como la magnitud V_0 es real tendremos para ella una o tres soluciones diferentes.

Para explicar el sentido de esta dependencia, tan extraña a primera vista, hay que recurrir a la experiencia. En la fig. 156 se representan las isotermas obtenidas experimentalmente para el anhídrido carbónico (CO_2). A altas temperaturas T , las isotermas del anhídrido carbónico se parecen a las de los gases perfectos. Pero a temperaturas más bajas el carácter de estas isotermas es completamente distinto. En la fig. 157 se muestra esquemáticamente una de las isotermas de temperatura más baja.

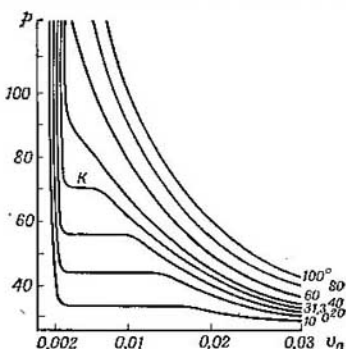


Fig. 156. Isotermas experimentales del anhídrido carbónico (CO_2).

Para mayor claridad daremos a conocer esquemáticamente el experimento en que se determinó la relación entre el volumen molecular V_0 y la presión p para el anhídrido carbónico. El esquema (fig. 158) es el siguiente: en el cilindro de paredes gruesas A , debajo del émbolo B , se encuentra un mol de anhídrido carbónico cuya temperatura T se mantiene constante durante el experimento. El volumen V_0 , que ocupa el anhídrido carbónico, puede

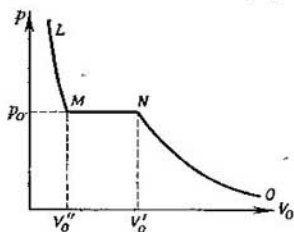


Fig. 157. Isoterma experimental.

medirse al variar la posición del émbolo. La presión correspondiente a estas variaciones de volumen se mide con el manómetro C .

Cuando los volúmenes V_0 son grandes, al bajar el émbolo B aumenta monótonamente la presión del anhídrido carbónico. A esta parte del proceso corresponde la rama ON de la isoterma representada en la fig. 157.

Hasta este momento las cualidades del anhídrido carbónico son análogas a las de un gas perfecto, aunque aquél revela una compresibilidad algo mayor que la prevista por la ley de Boyle-Mariotte. Pero al llegar a una presión determinada p_0 , a la que corresponde un volumen V_0' (punto N de la isoterma), el comportamiento del anhídrido

drido carbónico cambia bruscamente: al seguir bajando el émbolo, la presión p_0 permanece constante y comienza el proceso de licuefacción del gas. Cuanto más baja el émbolo, mayor es la cantidad de gas (que en estas condiciones suele llamarse vapor saturado) que pasa al estado líquido. El punto M de la isoterma, que caracteriza la presión p_0 y el volumen V_0'' , corresponde a la licuidación total del anhídrido carbónico que se encuentra debajo del émbolo. En este momento debajo de dicho émbolo no hay más que líquido

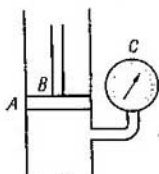


Fig. 158. Esquema del experimento para hallar las isotermas.

y para que aquél pueda continuar bajando hay que aplicar enormes esfuerzos, pues, como ya sabemos, los líquidos son muy poco compresibles. La rama ML de la isoterma corresponde al estado líquido del anhídrido carbónico.

La presión p_0 , a que tiene lugar la licuefacción, se denomina *presión (tensión) del vapor saturado a la temperatura T* . Cuando la presión p es igual a la del vapor saturado p_0 , la cantidad de substancia dada puede tener cualquier volumen molecular comprendido entre V_0' y V_0'' . En este tramo la substancia puede encontrarse simultáneamente en forma de dos *estados de agregación* (o como suele decirse, en dos *fases*), líquido y gaseoso. Cuanto más se aproxime el valor del volumen a V_0'' , mayor será la parte de la substancia que se encuentra en estado líquido y menor la que lo está en estado gaseoso (vapor).

Isotermas análogas pueden obtenerse para todas las demás substancias, dentro de la zona de temperaturas en que es posible hacerlas pasar por compresión del estado gaseoso al estado líquido.

La comparación de las isotermas experimentales con las teóricas de Van der Waals nos muestra, que el tramo ondulado de las de Van der Waals corresponde al paso de la substancia del estado gaseoso al líquido o viceversa. No obstante, este paso se realiza en realidad siguiendo no una curva ondulada, sino una recta a presión constante p_0 (la recta MN de la fig. 157).

De esta forma, las isotermas de Van der Waals no sólo reflejan más exactamente el comportamiento del gas que la isoterma del gas perfecto, sino que además abarcan el período de la licuefacción de los gases y expresan la propiedad que éstos tienen de ser muy poco compresibles.

A medida que aumenta la temperatura, el tramo ondulado de las isotermas de Van der Waals se va haciendo más estrecho, es decir, disminuye la diferencia entre los volúmenes V_0' y V_0'' , donde V_0' es el volumen correspondiente al caso en que, a la presión p_0 , la subs-

tancia se halla totalmente en estado gaseoso (en forma de vapor) y V_0 , el volumen en que, con la misma presión p_0 , la substancia ha pasado por completo al estado líquido. En la fig. 159 se confrontan las isotermas reales de diferentes temperaturas. La zona sin rayar corresponde al estado gaseoso de la substancia; la zona punteada, al estado líquido-gas (dos fases), y la zona rayada, al estado líquido.

Entre las isotermas de Van der Waals hay una que separa entre sí las isotermas que tienen ondulaciones, de las que carecen de ellas. Esta isoterma recibe el nombre de *isoterma crítica* y su temperatura, el de *temperatura crítica* T_h (véanse las figs 155 y 159). La isoterma crítica tiene, en lugar de la ondulación, un punto de inflexión

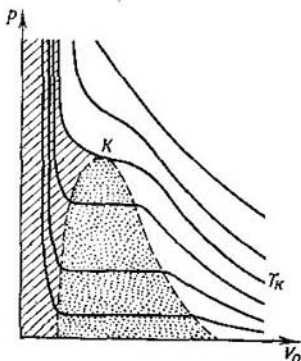


Fig. 159. Variación de las isotermas experimentales

K . En este punto la tangente a la isoterma es paralela al eje de abscisas. El punto K se llama *punto crítico* y los valores correspondientes del volumen V_h y de la presión p_h , *volumen crítico* y *presión crítica* respectivamente. Cada substancia tiene unos valores determinados para la temperatura, presión y volumen molecular críticos.

El concepto de temperatura crítica fue propuesto por D. Mendeléiev en el año 1861. En sus investigaciones Mendeléiev denominó temperatura crítica a la de la ebullición absoluta del líquido, considerándola como la temperatura en que desaparecen las fuerzas de cohesión entre sus moléculas y éste se convierte en vapor, independientemente de la presión y del volumen específico.

Este concepto de la temperatura crítica está completamente de acuerdo con la idea moderna del paso del estado líquido al gaseoso.

Efectivamente, como vemos en la fig. 159, en la que se delimitan los estados gaseoso y líquido y la zona de licuefacción, es evidente que:

1) a temperaturas mayores de la crítica T_h la substancia puede existir solamente en estado gaseoso. *Todo gas, cuya temperatura T sea mayor que la crítica T_h , jamás puede liquidarse por compresión.* En cambio, a temperaturas menores de la crítica, el estado en que se encuentra la substancia depende de la presión y puede ser gaseoso

o líquido o presentar dos fases a un mismo tiempo, es decir, la líquida y la de vapor saturado*).

2) el valor de la tensión del vapor saturado p_0 no puede ser mayor que el de la presión crítica p_k de la sustancia dada;

3) el valor del volumen de la sustancia en estado líquido no puede ser mayor que el del volumen crítico de la cantidad dada de dicha sustancia.

M. P. Avenarius y sus discípulos A. I. Nadiózhdin, V. I. Zayonchevski y otros, estudiaron las temperaturas críticas de un gran

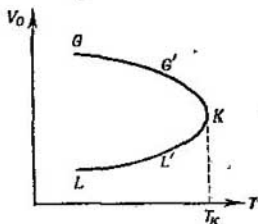


Fig. 160. Las curvas LL' y GG' representan respectivamente las variaciones de los volúmenes específicos del líquido y del vapor saturado, en función de la temperatura. Ambas curvas coinciden en el punto correspondiente a la temperatura crítica T_k .

número de líquidos y de sus mezclas. A. I. Nadiózhdin fue el primero en determinar (en 1885) la temperatura crítica del agua (374°C). El renombrado físico ruso A. G. Stoliétov también se ocupó del estado crítico de las sustancias. Estudió el material experimental existente y lo confrontó con los datos teóricos.

Construyamos un diagrama (fig. 160) tomando como abscisas las temperaturas y como ordenadas los volúmenes específicos (es decir, los volúmenes de la unidad de masa) del líquido y los de su vapor saturado que se encuentra en equilibrio. Como el líquido se dilata al calentarse, la curva LL' , que representa el volumen específico de dicho líquido en función de la temperatura, se eleva. A medida que va aumentando la temperatura, el volumen del líquido se va haciendo mayor con más rapidez, puesto que su coeficiente de dilatación no es constante, sino que aumenta con la temperatura. Por esto, la curva LL' se tuerce hacia arriba. El volumen específico del vapor saturado está representado por la curva GG' . Al aumentar la temperatura, una parte de líquido se evapora y hace que aumente la densidad del vapor que hay sobre él. Este aumento de la densidad del vapor supone una disminución de su volumen específico, por lo que la curva GG' se tuerce hacia abajo. Hay un cierto punto K , en el cual se confunden ambas curvas. Este punto es el correspondiente al volumen específico máximo del líquido y, por consiguiente, es

*) Más adelante veremos que también es posible la coexistencia de tres fases, es decir, la gaseosa, la líquida y la sólida.

su punto crítico, y la temperatura que lo caracteriza es la temperatura crítica T_k . Vemos, pues, que en el punto crítico coinciden los volúmenes específicos del líquido y del vapor, es decir, en el punto crítico desaparece toda diferencia entre el líquido y el vapor. El paso del estado gaseoso al estado líquido es continuo en el punto crítico. El calor de vaporización del líquido se anula a la temperatura crítica. A esta temperatura también se anula el coeficiente de tensión superficial del líquido.

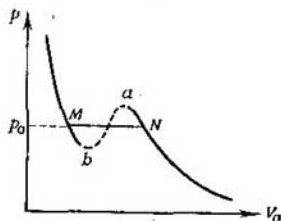


Fig. 161. Comparación de la isoterma teórica con la experimental.

En las proximidades del punto crítico, en todo el volumen del gas se forman y vuelven a desintegrarse núcleos locales de condensación; a esto se debe el enturbiamiento (llamado *opalescencia*) que se produce en la substancia al aproximarse al punto crítico.

Pero examinemos más detalladamente la diferencia que existe entre las isotermas experimentales y las teóricas de Van der Waals. En las isotermas experimentales, en lugar del tramo ondulado existe una línea recta MN , que volvemos a representar en la fig. 161. No obstante, algunos puntos del tramo ondulado pueden conseguirse, en determinadas condiciones, experimentalmente. Así, en un espacio sin polvo y carente de cargas eléctricas, se puede conseguir vapor a una presión p mayor que la tensión p_0 del vapor saturado a la temperatura dada. Este vapor se llama *sobresaturado*. El estado de vapor sobresaturado corresponde a la parte Na de la isoterma, la cual entra en la región de la ondulación. En condiciones normales, en las capas superiores de la atmósfera se forman frecuentemente grandes masas de vapor sobresaturado. Si en el espacio en que se encuentra este vapor sobresaturado irrumpen gotas de agua o partículas de polvo o con carga eléctrica, se produce una condensación que da lugar a la niebla.

De forma análoga puede conseguirse que la substancia se encuentre en estado líquido a una presión menor que la tensión del vapor saturado a la temperatura dada, sin que pase al estado gaseoso; este estado corresponde a la parte Mb de la isoterma.

Entre las isotermas de Van der Waals hay algunas que tienen partes que se encuentran por debajo del eje de abscisas, es decir, en la región de las presiones negativas (véase la fig. 155). Estos estados representan de por sí un líquido «estirado» y también pueden conseguirse prácticamente. Por ejemplo, puede hacerse que el

mercurio líquido se mantenga en un tubo manométrico a una altura mayor de 760 mm, es decir, cuando la presión del mercurio no se equilibra por completo con la presión atmosférica. Esta columna de mercurio está «estirada» por su propio peso, pero no llega a fraccionarse.

Este experimento demuestra que en los líquidos reales existen fuerzas de cohesión.

El tramo descendente ab (fig. 161) de las isothermas es imposible de obtener prácticamente; cabe suponer que corresponde a un estado totalmente inestable de la substancia.

§ 63. **Determinación de las magnitudes críticas.** Ecuación en magnitudes reducidas. El estudio de la ecuación de Van der Waals (5) del § 60 nos permite determinar la relación que existe entre los valores de la temperatura, presión y volumen molecular críticos, T_h , p_h y V_{0h} , y de las correcciones a y b .

Transformemos la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right) (V_0 - b) = RT, \quad (1)$$

multiplicando sus dos miembros por V_0^3/p , abriendo los paréntesis y ordenando los términos según las potencias de V_0 , obtenemos

$$V_0^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right) V_0^2 + \frac{a}{p} V_0 - \frac{ab}{p} = 0. \quad (2)$$

Aquí puede verse directamente que la ecuación de Van der Waals es una ecuación de tercer grado con respecto a V_0 *).

La ecuación de Van der Waals para la temperatura crítica $T = T_h$

$$V_0^3 - \left(\frac{RT_h}{p_h} + b\right) V_0^2 + \frac{a}{p_h} V_0 - \frac{ab}{p_h} = 0 \quad (4)$$

tiene en el punto crítico K (fig. 155) una inflexión. Por consiguiente, en este punto tiene una raíz triple V_{0h} y puede representarse de la forma

$$(V_0 - V_{0h})^3 = 0$$

o, después de elevar al cubo,

$$V_0^3 - 3V_{0h}V_0^2 + 3V_{0h}^2V_0 - V_{0h}^3 = 0. \quad (5)$$

*) En Algebra se demuestra, que toda ecuación de tercer grado con coeficientes reales c_1 , c_2 y término independiente también real c_3 :

$$x^3 + c_1x^2 + c_2x + c_3 = 0 \quad (3)$$

tiene tres raíces, x_1 , x_2 y x_3 , de las cuales pueden ser reales todas ellas o una sola. Utilizando estos valores de x_1 , x_2 y x_3 la ecuación (3) puede representarse de la forma

$$(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) = 0. \quad (3a)$$

Las ecuaciones (3) y (3a) son idénticas entre sí. En el caso particular de que las tres raíces de la ecuación (3) coincidan entre sí, es decir, $x_1 = x_2 = x_3 = x_h$ (raíz triple), la ecuación (3a) tomará el aspecto

$$(x - x_h)^3 = 0.$$

Las ecuaciones (5) y (4) deben ser idénticas entre sí, lo cual es posible si coinciden los coeficientes de las potencias iguales de V_0 , de donde

$$\frac{RT_h}{p_h} + b = 3V_{0h}, \quad \frac{a}{p_h} = 3V_{0h}^2, \quad \frac{ab}{p_h} = V_{0h}^3.$$

Resolviendo estas tres ecuaciones con respecto a las incógnitas T_h, V_{0h} y p_h , tenemos:

$$T_h = \frac{8a}{27bR}, \quad V_{0h} = 3b, \quad p_h = \frac{a}{27b^2}. \quad (6)$$

De esta forma, las magnitudes críticas T_h, V_{0h} y p_h se expresan directamente por medio de las correcciones a y b de Van der Waals.

Utilizando la correlación (6), puede transformarse la ecuación de Van der Waals. Para ello, introduzcamos los conceptos de *presión, volumen y temperatura reducidos* π, ω y τ , entendiéndose por ellos la relación entre la presión, volumen molecular y temperatura de la substancia y sus correspondientes magnitudes críticas:

$$\pi = \frac{p}{p_h}, \quad \omega = \frac{V_0}{V_{0h}}, \quad \tau = \frac{T}{T_h}. \quad (7)$$

En este caso, partiendo de las igualdades (6), hallamos:

$$p = \frac{a}{27b^2} \pi, \quad V_0 = 3b\omega, \quad T = \frac{8a}{27bR} \tau.$$

Poniendo estos valores de p, V_0 y T en la ecuación (1) y haciendo las transformaciones algebraicas necesarias obtenemos:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau. \quad (8)$$

La ecuación (8) sustituye a la de Van der Waals, referida a un mol, y se denomina *ecuación en magnitudes reducidas*.

En la ecuación (8), además de la presión, volumen y temperatura reducidos π, ω y τ , solamente entran números. No obstante, esta desaparición aparente de las constantes características del estado del gas dado obedece a que, en dicha ecuación figuran precisamente la presión, volumen y temperatura reducidos, es decir, la relación entre la presión, volumen y temperatura y las correspondientes magnitudes críticas del gas dado.

La ecuación (8) permite precisar los criterios que hacen que la ecuación de estado de los gases perfectos sea una buena aproximación a la realidad. Supongamos que el volumen molar del gas V_0 es grande en comparación con su volumen crítico V_{0h} ; en este caso, por definición, el volumen reducido ω será grande con relación a la unidad, de donde la ecuación (8) se podrá escribir aproximadamente así:

$$\pi\omega = \frac{8}{3} \tau.$$

Poniendo aquí, en lugar de π, ω y τ , sus valores (7), obtenemos

$$pV_0 = \frac{8}{3} \frac{p_h V_{0h}}{T_h} T, \quad (9)$$

pero, recurriendo a las correlaciones (6), se ve fácilmente, que

$$\frac{8}{3} \frac{p_h V_{0h}}{T_h} = R,$$

donde R es la constante de los gases y, por consiguiente, (9) toma el aspecto

$$pV_0 = RT,$$

que es la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron referida a un mol. De este modo, la ecuación de Van der Waals se transforma en la de Mendeléiev-Clapeyron en aquellos casos en que el volumen del gas es grande en comparación con su volumen crítico.

De la ecuación en magnitudes reducidas se desprende el llamado teorema de los estados correspondientes, cuya esencia se reduce a lo que sigue: si los estados de dos gases distintos se toman de forma que la relación entre dos de sus tres magnitudes p , V_0 y T , y las correspondientes magnitudes críticas p_h , V_{0h} y T_h son iguales para ambos, la relación entre sus terceras magnitudes y las críticas correspondientes también lo será. Por ejemplo, si dos gases se toman

en unos estados para los que $\frac{p_1}{p_{h1}} = \frac{p_2}{p_{h2}}$ y $\frac{T_1}{T_{h1}} = \frac{T_2}{T_{h2}}$, se tendrá también que

$\frac{V_{01}}{V_{0h1}} = \frac{V_{02}}{V_{0h2}}$. Este teorema se deduce directamente de la ecuación (8), puesto que, por ejemplo, cuando π y τ son iguales para dos gases, también tiene que serlo ω .

Cuando se trata de cuerpos químicos semejantes, cuyas temperaturas críticas no se diferencian mucho entre sí, el teorema de los estados correspondientes se cumple con máx exactitud que la que da la fórmula de Van der Waals, si comparamos sus resultados con los datos experimentales de cada uno de los cuerpos por separado. Esto indica, que las discrepancias que revelan estos cuerpos con relación a la fórmula de Van der Waals tienen el mismo carácter.

Las discrepancias cuantitativas que presentan las substancias reales, con respecto a la fórmula de Van der Waals, se hacen todavía más patentes en las proximidades del punto crítico. Partiendo de la fórmula (6) es fácil deducir, que entre las magnitudes críticas p_h , V_{0h} y T_h tiene lugar la correlación.

$$p_h V_{0h} = \frac{8}{3} RT_h \quad (10)$$

o

$$\frac{RT_h}{p_h V_{0h}} = \frac{8}{3} = 2,667. \quad (10a)$$

La correlación (10) sustituye a la ecuación $p_h V_{0h} = RT_h$, correspondiente a la de estado de los gases perfectos. La discrepancia entre los datos de la fórmula de Van der Waals y los de la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron llega a ser de casi 2,7 veces. Sin embargo, los datos de la primera también están lejos de coincidir exactamente con los experimentales. La relación $K_h = \frac{RT_h}{p_h V_{0h}}$, que según la fórmula (10a) debería tener el valor de $\frac{8}{3}$ para todas las substancias, toma en realidad diferentes valores para distintos cuerpos y se diferencia bastante de $\frac{8}{3}$. En la tabla IX se dan los valores que toma K_h (coeficiente crítico) para algunos gases.

La diferencia es particularmente grande para el agua, hecho que se explica, porque al aproximarse al punto crítico, sus moléculas se asocian formando grupos más complejos.

Tabla IX
Valores de los coeficientes críticos K_h para algunos gases

Gas	He	H ₂	N ₂	Ar	O ₂	CO ₂	H ₂ O
K_h	3,13	3,03	3,42	3,43	3,42	3,486	4,46

§ 64. **Energía interna de los gases reales. Efecto Joule-Thomson**
Como demostramos en el § 48, la energía interna de un gas perfecto U es la energía cinética del movimiento de sus moléculas $E_c = \Sigma \bar{\omega}_c$; para una cantidad determinada de gas, esta energía es independiente del volumen y de la presión y únicamente depende de su temperatura T ; para un mol de gas perfecto $U = E_c = C_V T$, donde C_V es el calor específico molar a volumen constante (véase el § 49).

En los gases reales, como hemos visto, desempeñan un papel importante las fuerzas intermoleculares. Por esto, la energía interna de un gas real está integrada por la energía cinética del movimiento de sus moléculas y por la energía potencial que existe entre ellas

$$U = E_c + E_p. \quad (1)$$

La energía potencial intermolecular depende de la distancia media que hay entre las moléculas, por lo tanto, E_p debe depender del volumen del gas. Cuando el volumen del gas varía sin que se produzca intercambio de energía con los cuerpos circundantes, su reserva total de energía interna U permanece constante y, por consiguiente, de la igualdad (1) se deduce:

$$\Delta E_p = -\Delta E_c, \quad (2)$$

es decir, que cuando varía el volumen del gas real, la energía cinética del movimiento de sus moléculas debe también variar a costa de la variación que experimenta la energía potencial.

Como quiera que para el gas real el calor específico a volumen constante C_V también depende únicamente de la energía cinética del movimiento de sus moléculas, la igualdad $E_c = C_V T$ (para un mol) seguirá en vigor y, entonces, de la expresión (2) se deduce que:

$$\Delta E_p = -C_V \cdot \Delta T. \quad (3)$$

De donde obtenemos que: al variar el volumen, sin que se realicen trabajos externos ni se produzca intercambio de calor con los cuerpos circundantes, la temperatura del gas real varía. El primer intento de descubrir este fenómeno se debe a Joule, el cual introdujo en un calorímetro con agua dos recipientes, A y B (fig. 162), unidos entre sí por un tubo provisto de la llave de paso C . En el recipiente B

se hacía el vacío, mientras que el aire del recipiente *A* se encontraba a cierta presión *p*. Cuando se abría la llave *C*, el aire del recipiente *A* irrumpía en el *B*, expandiéndose sin realizar trabajo exterior.

Al ocurrir esto, Joule no consiguió apreciar en el calorímetro ninguna variación de temperatura. Esto le hizo llegar a la conclusión, de que, cuando el volumen del gas varía, su energía interna no sufre alteración.

Pero, poco tiempo después, Joule y Thomson repitieron este experimento por un procedimiento más sensible. Consistió éste en

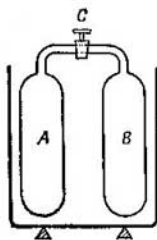


Fig. 162. Experimento de Joule.

que en el tubo que unía entre sí los recipientes *A* y *B* colocaron un tapón de materia porosa *C* (fig. 163). El tubo fue envuelto en material termoaislante. La presión p_1 y p_2 del gas, en los recipientes *A* y *B* respectivamente, se mantuvo constante. El gas pasaba por el tubo experimentando un salto de presión en el sitio en que se encontraba el tapón. A ambos lados de este tapón había unos termómetros muy sensibles. En estas condiciones, se descubrió que entre las temperaturas que indicaban ambos termómetros existía una

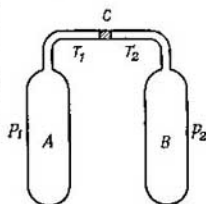


Fig. 163. Experimento de Joule-Thomson.

pequeña diferencia. Para la mayoría de los gases, la temperatura observada por el lado del tapón en que el gas se expandía, era algo más baja. Pero con el hidrógeno ocurría lo contrario, es decir, que al expandirse se calentaba. Este efecto de la variación de la temperatura del gas al expandirse (sin intercambio de calor ni realización de trabajo exterior) recibe el nombre de *efecto Joule-Thomson*. Este efecto es una consecuencia de la discrepancia que existe entre las cualidades de los gases reales y la de los gases perfectos.

Quando el efecto de Joule-Thomson consiste en un enfriamiento del gas que se expande, se ha convenido en llamarle *positivo*, y cuando consiste en un calentamiento de dicho gas, *negativo*. Posteriormente se esclareció que el signo del efecto Joule-Thomson depende de cuál de las correcciones, *a* o *b*, de la ecuación de Van der Waals es la predominante.

La relación entre el efecto Joule-Thomson y las correcciones a y b de la ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

se puede establecer examinando las curvas de la energía potencial que se dieron en el § 61.

Para simplificar examinaremos dos casos concretos: 1) el de un gas cuya corrección a se puede despreciar, y 2) el de un gas cuya corrección b puede despreciarse.

Como hemos visto, la corrección a de la ecuación de Van der Waals está relacionada con la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas. Por lo tanto, en el primer caso habrá que considerar que las fuerzas intermoleculares atractivas son muy pequeñas y tienden a desaparecer y que hay que tener en cuenta solamente las fuerzas repulsivas. En estas condiciones, la energía potencial intermolecular E_p , como función de la distancia r entre las moléculas, podrá representarse por la curva que muestra la fig. 164, a.

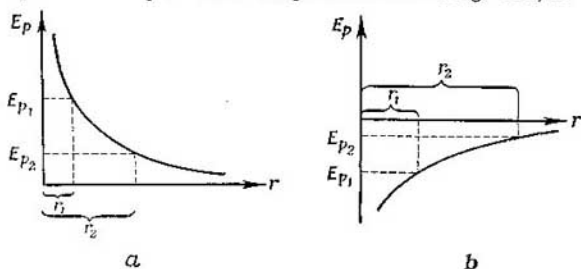


Fig. 164. Energías potenciales de la acción intermolecular a) cuando existen fuerzas repulsivas; b) cuando existen fuerzas atractivas.

A una presión mayor p_1 del gas le corresponde una distancia media menor entre las moléculas r_1 , mientras que a una presión menor p_2 le corresponde una distancia media r_2 mayor. De donde, como se ve en la fig. 164, a, al disminuir la presión disminuye también la energía potencial interna:

$$\Delta E_p = E_{p_2} - E_{p_1} < 0.$$

Pero cuando $\Delta E_p < 0$, por la igualdad (3) se obtiene que $\Delta T > 0$.

De este modo llegamos a la conclusión de que: todo gas cuya corrección a , de la ecuación de Van der Waals, puede despreciarse, mientras que la b desempeña un papel apreciable, se calienta al expandirse.

El segundo caso se refiere a un gas cuyas moléculas tienen unas dimensiones tan pequeñas que pueden considerarse puntuales. Esto significa que, a distancias de alguna consideración, entre las moléculas no existen fuerzas de repulsión sensibles. Por lo tanto, hay que tener en cuenta (exceptuando los momentos de choque) únicamente las fuerzas atractivas, a las cuales corresponde la relación entre la energía potencial E_p y la distancia r que se muestra en la fig. 164, b.

En este caso la energía potencial es negativa y al aumentar r disminuye su valor numérico, por lo cual

$$\Delta E_p = E_{p2} - E_{p1} > 0.$$

De donde, basándonos en (3), obtenemos que $\Delta T < 0$. Es decir, todo gas cuya corrección b , de la ecuación de Van der Waals, puede despreciarse, mientras que la a juega un papel importante, se enfría al expandirse.

Un gas real produce un efecto Joule-Thomson negativo cuando la corrección b , que tiene en cuenta las dimensiones de las propias moléculas, es la que desempeña el papel principal; por el contrario, producirá un efecto positivo, cuando el papel principal le corresponda a la corrección a , que tiene en cuenta las fuerzas de cohesión intermoleculares.

El papel que juegan las correcciones a y b depende de la temperatura y de la presión y, por consiguiente, puede variar para un mismo gas. Por esto, el efecto Joule-Thomson que produce un mismo gas real puede ser positivo o negativo, dependiendo de las condiciones

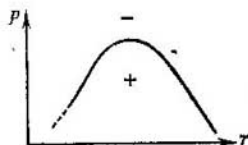


Fig. 165. Curva de inversión.

exteriores que influyen sobre él. A presiones muy altas, el papel principal lo desempeñan, en cualquier gas, las dimensiones de las propias moléculas, es decir, la corrección b , por lo que, en estas condiciones todos los gases producen un efecto Joule-Thomson negativo.

Para ciertos valores de la presión p y de la temperatura T , el papel de ambas correcciones, a y b , es igual; cuando el gas real se encuentra en este estado, el efecto Joule-Thomson que produce es nulo, es decir, el gas ni se calienta ni se enfría al expandirse. El estado del gas que produce un efecto Joule-Thomson nulo se denomina *punto de inversión*. El conjunto de todos los puntos de inversión forma la curva que muestra la fig. 165. Para cualquier punto,

correspondiente a unos valores de p y T dados, el signo positivo o negativo del efecto Joule-Thomson dependerá de la posición que dicho punto ocupe con relación a la curva de inversión: si el punto se encuentra por debajo de la curva, el efecto será positivo; si se encuentra por encima, el efecto será negativo.

§ 65. Licuación de los gases. El estudio de la ecuación de Van der Waals nos ha demostrado, que un gas puede licuarse por compresión únicamente cuando su temperatura T es inferior a la temperatura crítica T_h . Las isothermas del anhídrido carbónico, que dimos en la fig. 156, muestran que, a temperaturas superiores a la crítica, es decir, a 31°C , no se consigue licuar este gas ni a las presiones más altas. La inflexión correspondiente a la condensación y licuación del anhídrido carbónico sólo aparece en las isothermas cuya temperatura es inferior a 31°C .

En la tabla X se dan los valores de las temperaturas y presiones críticas, T_h y p_h de algunos gases.

Tabla X
Temperaturas y presiones críticas

Substancia	Temperatura crítica T_h en $^\circ \text{C}$	Presión crítica p_h en atm
Agua, H_2O	374	217
Cloro, Cl_2	144	76
Amoníaco, NH_3	132	112
Anhídrido carbónico, CO_2	31	73
Kriptón, Kr	-62,5	54
Oxígeno, O_2	-118,8	50
Argón, Ar	-122,4	48
Nitrógeno, N_2	-147	33,5
Neón, Ne	-228	26
Hidrógeno, H_2	-240	12,85
Helio, He	-267,9	2,2

En esta tabla se ve, que los gases como el nitrógeno, el oxígeno (y por consiguiente su mezcla, es decir aire), el hidrógeno y el helio, tienen temperaturas críticas bastante bajas. Por lo tanto, únicamente pueden licuarse después de someterlos a un fuerte enfriamiento. Pictet utilizó para licuar los gases la propiedad que tienen los líquidos de enfriarse por evaporación intensiva (debido al gasto de energía interna que produce la vaporización, es decir, a la pérdida del calor de vaporización). Pictet, sometiendo a evaporación intensa anhídrido sulfuroso líquido, consiguió que la temperatura de éste disminuyera sensiblemente. Dentro del recipiente en que

tenía lugar la evaporación del anhídrido sulfuroso líquido había un serpentín, por el cual circulaba anhídrido carbónico a gran presión. En estas condiciones, el anhídrido carbónico se liquaba. Una vez convertido en líquido, este anhídrido carbónico iba a parar a otro recipiente, por el que pasaba un tubo con oxígeno comprimido,

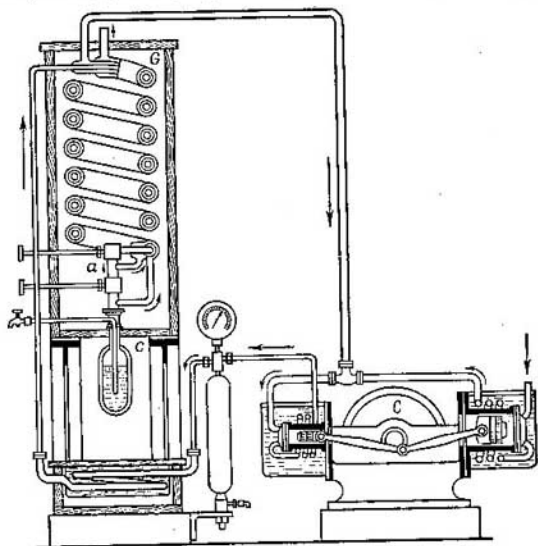


Fig. 166. Máquina de Linde.

y allí se evaporaba. Como resultado de la intensa evaporación, el anhídrido carbónico líquido se enfriaba hasta -130°C , es decir, hasta una temperatura inferior a la crítica del oxígeno, el cual podía entonces licuarse sometiéndolo a gran compresión.

En 1884 Wroblewski y Olzewski licuaron el hidrógeno comprimiéndolo hasta 190 atm al mismo tiempo que lo enfriaban con oxígeno hirviendo. A finales del siglo pasado, Dewar y Linde propusieron emplear el efecto Joule-Thomson para enfriar los gases.

El esquema de la *máquina de Linde* para obtener aire líquido se muestra en la fig. 166. Consta de un compresor *C* de dos cilindros, movido por un motor eléctrico, en el cual se comprime el aire hasta una presión de 100 atm. El aire así comprimido pasa por el tubo más delgado de un serpentín *G* (formado por varios tubos metidos

unos dentro de otros) y al llegar a la válvula *a* se expande de repente. Al ocurrir esto, su temperatura baja (puesto que el aire en estas condiciones produce un efecto Joule-Thomson positivo). La porción de aire enfriado de esta forma se eleva por el tubo exterior del serpiente y enfría la nueva porción que desciende a su encuentro por el tubo interior. Esta segunda porción de aire se enfría parcialmente antes de llegar a la válvula *a*, pero al pasar por ella y expandirse se enfría aún más por el efecto Joule-Thomson. Repitiendo esta operación un número suficiente de veces, se consigue enfriar el aire hasta temperaturas inferiores a la crítica y licuarlo. El aire líquido se recoge en un vaso de Dewar *c*, en el cual, debido al poco calor que le llega del exterior, puede conservarse durante bastante tiempo.

Como el aire está formado principalmente por nitrógeno y oxígeno, el aire líquido es una mezcla de dos líquidos. Pero el punto de ebullición de cada uno de ellos es diferente. A la presión atmosférica el nitrógeno líquido hierve a $-195,7^{\circ}\text{C}$, mientras que el oxígeno líquido lo hace a -183°C . Por esta razón, el aire líquido se enriquece en oxígeno a medida que se evapora, puesto que el nitrógeno es el primero en hervir.

Si se evaporan dos terceras partes del aire líquido, el resto contendrá un 53% de oxígeno.

El aire líquido se emplea mucho en la actualidad, tanto en los laboratorios como en la técnica. En los primeros se utiliza para hacer el alto vacío (véase el § 60) y para otros fines. En la técnica se han extendido mucho las máquinas que proporcionan separadamente oxígeno y nitrógeno líquidos. La separación de ambos gases del aire se basa en la diferencia de sus temperaturas de licuación y ebullición.

El algodón o el carbón vegetal impregnado de oxígeno líquido son explosivos muy poderosos que se emplean en trabajos de minería. El oxígeno líquido se utiliza también en aviación, para vuelos de gran altura, durante los cuales se evapora y produce el oxígeno necesario para la respiración de los aviadores.

El procedimiento de la destilación fraccionada se utiliza también para separar del aire los gases raros, como el helio, neón, argón, kriptón y xenón. El método de Dewar-Linde sólo se puede emplear directamente para licuar aquellos gases que a 20°C producen un efecto Joule-Thomson positivo.

Los gases que a la temperatura indicada producen un efecto Joule-Thomson negativo tienen que enfriarse previamente hasta un punto inferior al de inversión. Por ejemplo, el hidrógeno debe enfriarse hasta -80°C , para que al disminuir la presión desde 200 atm hasta 1 atm produzca un efecto Joule-Thomson positivo. El helio, para este mismo intervalo de presiones, tiene una temperatura de inversión de -258°C . Después de enfriados hasta temperaturas inferiores a las antedichas (lo que para el oxígeno se consigue valién-

dose del aire líquido y para el helio empleando hidrógeno también líquido) estos gases pueden licuarse por el método de Dewar-Linde.

En la actualidad todos los gases conocidos se han hecho pasar no sólo al estado líquido, sino también al sólido.

El primero que consiguió licuar el helio fue Kamerlingh Onnes, en el año 1908. Vaporizando el helio líquido a una presión muy baja, Kamerlingh Onnes alcanzó la temperatura de $0,9^{\circ}$ K. Posteriormente, por este mismo procedimiento se han logrado temperaturas de $0,71^{\circ}$ K y mediante la desimánación adiabática de cuerpos magnetizados se ha obtenido una temperatura inferior a $0,1^{\circ}$ K*).

Para la licuación del aire, además del procedimiento de Dewar-Linde, se utiliza otro basado en el enfriamiento que se produce cuando el gas vence algún trabajo exterior.

En las máquinas más simples que funcionan por este procedimiento, el gas, comprimido a gran presión, entra en un cilindro (expansor) provisto de un émbolo. El gas, venciendo las fuerzas externas a costa de su energía interna, hace que retroceda este émbolo, con lo que se produce un descenso de su temperatura.

P. L. Kapitsa, utilizando este procedimiento, construyó una máquina para producir aire y otros gases líquidos, en la cual el enfriamiento se consigue a expensas del trabajo que realiza el gas moviendo una turbina.

Las posibilidades que ofrecen los gases licuados (aire, hidrógeno, helio) para enfriar cuerpos hasta temperaturas bajísimas juegan un gran papel en la Física moderna. Porque todas las cualidades de los cuerpos dependen de su temperatura y esta dependencia es mucho mayor a temperaturas muy bajas. Cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto se produce una serie de fenómenos nuevos cualitativamente. En el § 42 ya hicimos mención de la superfluidez del helio líquido. En el tomo II hablaremos del fenómeno de la superconductividad, que consiste en que la resistencia óhmica de muchos metales puros y de ciertas aleaciones se anula prácticamente a temperaturas del orden de 1 a 7° K. A bajas temperaturas cambian mucho las cualidades magnéticas de las substancias. El calor específico de los cuerpos también tiende a cero cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto. La rama de la Física que estudia todos estos fenómenos se denomina Física de las bajas temperaturas.

*) De los razonamientos teóricos generales se deduce, que es imposible alcanzar una temperatura igual exactamente al cero absoluto. Cuanto más nos aproximamos a esta temperatura, tanto más difícil es conseguir enfriamientos mayores.