

## Principios de Termodinámica

§ 66. Descripción cinético-molecular y energética de los procesos. La teoría cinético-molecular se propone explicar las cualidades macroscópicas de los cuerpos estudiando detalladamente los procesos moleculares que les sirven de base. *Las magnitudes macroscópicas físicas tienen en esta teoría el sentido de los valores medios de las magnitudes que caracterizan el proceso molecular o atómico correspondiente.* Así, la presión que ejerce un gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene, se debe a los choques que dichas paredes experimentan por parte de cada una de las moléculas del gas. La estabilidad de la presión en unas condiciones dadas es el resultado de que, al medirla, hallamos el efecto medio que producen los choques de un enorme número de moléculas durante un espacio de tiempo bastante grande en comparación con el que corresponde a cada choque.

Al examinar el fenómeno de la difusión de los gases vimos que también tiene el sentido de cierto efecto medio, que se produce como consecuencia del movimiento desordenado de las moléculas. Lo mismo puede decirse de los fenómenos del rozamiento interno de los gases y de la conductividad térmica.

*El desorden en que se realiza el movimiento de las moléculas no es óbice, en general, para la existencia de determinadas regularidades.* La fórmula de la distribución de las velocidades de Maxwell demuestra, que, en medio del desorden en que se distribuyen las velocidades, existe una velocidad más probable, es decir, una velocidad de la cual hay pocas que se diferencien mucho. La energía cinética del movimiento de cada molécula toma los valores más diversos para un estado dado de equilibrio de la substancia, pero la energía media correspondiente a un grado de libertad tiene, en estas condiciones, un valor perfectamente determinado. Este valor medio de la energía es el que determina la temperatura del cuerpo. La suma de las energías cinética y potencial del movimiento desordenado de las moléculas constituye la reserva de energía interna de la substancia.

De esta forma, el hecho de que las magnitudes macroscópicas tengan valores determinados se explica únicamente porque éstos son *los valores medios de un número enorme de procesos elementales*

*aislados*. Si los fenómenos se observan en pequeña escala, es decir, cuando el número de moléculas es pequeño, pueden encontrarse discrepancias con respecto a los valores medios establecidos.

Estas discrepancias, llamadas *fluctuaciones* (véase el § 76), se observan en realidad. Como ejemplo de ellas puede servir el movimiento browniano.

El método que se emplea para explicar las cualidades macroscópicas de los cuerpos, desde el punto de vista de su constitución molecular, es en esencia un método *estadístico*. En la actualidad este método está tan difundido, que toda la parte de la Física teórica que lo emplea se denomina *Física estadística*.

No obstante, para describir estos fenómenos puede utilizarse otro procedimiento. En el § 26 señalábamos, que el comportamiento de los cuerpos puede explicarse sin necesidad de entrar en un estudio detallado de aquellos procesos que en estas circunstancias se desarrollan. Esta explicación es posible gracias a la introducción de los conceptos de energía, de sus transformaciones y de los procedimientos para transmitirla, y al establecimiento de aquellas leyes fundamentales a que están sujetas estas transformaciones de la energía de unas formas a otras.

La parte de la Física que estudia los procesos desde este punto de vista energético recibe el nombre de *Termodinámica*. La Termodinámica, sin entrar en el estudio microscópico de los procesos, permite sacar toda una serie de conclusiones, respecto a su desarrollo general, tan fidedignas como las leyes fundamentales que le sirven de base.

El método que se sigue en los razonamientos de la Termodinámica, por referirse a la parte energética de los procesos, no sólo tiene una importancia extraordinaria como principio, sino también prácticamente. Desde el punto de vista de la Termodinámica puede estudiarse toda una amplísima categoría de problemas técnicos relacionados con la transformación de la energía y con la producción de trabajo a costa de la energía.

Las leyes en que se basa la Termodinámica se conocen con la denominación de *principios de la Termodinámica*. Estos principios fueron establecidos como resultado de la generalización de datos experimentales; su exactitud se confirma por el hecho de que un gran número de deducciones sacadas de ellos coincidieron posteriormente con los resultados de otros experimentos.

§ 67. **Equivalente mecánico del calor.** Antes de pasar a formular el primer principio de la Termodinámica examinemos más detalladamente cómo se transmite la energía de unos cuerpos a otros mediante la realización de trabajo y de la transmisión de calor. El concepto de trabajo fue estudiado ya en el § 25. La idea de la transmisión de cierta cantidad de calor a un cuerpo cualquiera, también

la hemos utilizado en más de una ocasión. Ahora se trata de hacer un examen más profundo de este concepto de la transmisión del calor.

La idea primitiva del estado térmico de los cuerpos surgió como consecuencia de las sensaciones subjetivas que pueden producir los cuerpos calientes. Estas sensaciones están determinadas por un conjunto de hechos relacionados no sólo con el cuerpo cuyo grado de calentamiento apreciamos, sino también con el propio órgano que los percibe, que suele ser la piel de las manos. La sensación de calor o de frío que nos produce un cuerpo dado no sólo depende de su temperatura, sino también de su conductividad térmica y del estado en que se encuentran nuestras manos. Para valorar objetivamente el estado térmico de los cuerpos se utiliza el hecho de que todos ellos, al ponerse en contacto mutuo durante un plazo de tiempo suficientemente largo y formando un grupo aislado en el que no ocurren más variaciones que las de carácter térmico, acaban por estar a la misma temperatura. En esto se basa precisamente la medición de la temperatura; por ejemplo, un termómetro puesto en contacto con un cuerpo durante un tiempo suficiente, adquiere su temperatura. Para medir la temperatura puede emplearse cualquier magnitud física que dependa de ella. La escala empírica o de hidrógeno, por ejemplo (véase el § 44), mide la temperatura por la variación que experimenta la presión de dicho gas a volumen constante.

En la primera mitad del siglo XVIII algunos científicos opinaban, que la elevación de la temperatura de los cuerpos se debía a movimientos moleculares. Esta idea fue desarrollada por M. Lomonósov, el cual consideró que los fenómenos térmicos eran el resultado del movimiento de rotación de las moléculas. Lomonósov relacionaba este estado térmico de los cuerpos precisamente con el movimiento de rotación de las moléculas, porque consideraba que este movimiento es el único común a todos los estados de agregación de la sustancia. La teoría de Lomonósov, expuesta el año 1744 en el tratado «Reflexiones sobre las causas del calor y el frío», a pesar de la restricción que se indica, contenía todos los rasgos fundamentales de la teoría cinético-molecular del calor. En calidad de argumento principal en pro de la teoría cinético-molecular del calor, Lomonósov mencionaba el calentamiento de los cuerpos por fricción. Este mismo hecho fue utilizado por él para refutar la teoría del calórico, que era la generalmente admitida en aquel tiempo.

Esta hipótesis del calórico apareció en el siglo XVIII y llegó a estar muy difundida. Según la teoría calórica, el calor es de por sí una sustancia (el fluido calórico), que no se crea ni se destruye. Se consideraba que el calórico solamente podía pasar de los cuerpos más calientes a los más fríos, puesto que aquéllos contenían más calórico que éstos. A pesar de que esta teoría no explicaba el calen-

tamiendo de los cuerpos por fricción, se mantuvo hasta mediados del siglo XIX.

Sobre la base de la teoría del calórico se desarrolló el método de las mediciones calorimétricas y se estableció el concepto de cantidad de calor cedida  $Q$ . Las primeras mediciones calorimétricas fueron efectuadas en los años 1750-1751, en San Petersburgo, por G. V. Richman. El concepto de la cantidad de calor cedida puede introducirse al examinar, por ejemplo, el siguiente experimento: se toman dos recipientes absolutamente iguales, que contengan la misma cantidad de agua a igual temperatura  $T_0$ . Después, se calientan hasta una temperatura  $T$ , mayor que  $T_0$ , dos cuerpos diferentes, por ejemplo, uno de hierro y otro de plomo, pero de igual masa  $m$ . Si cada uno de estos cuerpos se introduce en uno de los recipientes antedichos y se espera el tiempo necesario para que sus temperaturas se igualen con las del agua, notaremos que el líquido del recipiente en que se encuentra el hierro se habrá calentado más que el del recipiente en que se halla el plomo. Este hecho puede interpretarse en el sentido de que el hierro cedió al agua más cantidad de calor  $\Delta Q$  que el plomo. Haciendo experimentos semejantes con cuerpos iguales, puede llegarse a la conclusión de que la cantidad de calor cedida al agua será tanto mayor cuanto mayor sea la masa del cuerpo y más alta la temperatura inicial a que se calienta. Sobre la base de estos experimentos se aceptó, que la cantidad de calor  $\Delta Q$  cedida o ganada por el cuerpo es proporcional a la variación de su temperatura  $\Delta T$  y a su masa  $m$ :

$$\Delta Q = cm \Delta T. \quad (1)$$

La magnitud  $c$  recibió el nombre de calor específico. Como unidad de cantidad de calor cedida (caloría) se adoptó la cantidad de calor que hay que comunicar a 1 g de agua para elevar su temperatura en  $1^\circ \text{C}$ . Cuando la medición de la cantidad de calor cedida se hace en calorías, el calor específico del agua es igual a la unidad.

Fundándonos en lo expuesto, la medición de la cantidad de calor cedida  $\Delta Q$  se puede efectuar de la forma siguiente: el cuerpo se pone en contacto con el agua de manera, que el intercambio de calor tenga lugar exclusivamente entre aquél y ésta, entonces, de acuerdo con (1), tendremos:

$$\Delta Q = cm \Delta T = c_0 m_0 \Delta T_0, \quad (2)$$

donde  $c_0$  y  $m_0$  son respectivamente el calor específico y la masa del agua, y  $\Delta T_0$  la variación de su temperatura debida al intercambio de calor con el cuerpo dado. Como quiera que  $m_0$  y  $\Delta T_0$  pueden medirse directamente, aplicando la fórmula (2) se puede hallar  $\Delta Q$ .

A finales del siglo XVIII y comienzos del XIX, a medida que se iba acumulando material experimental, se fue acusando cada vez más que la teoría del calórico no servía para explicar el calentamiento de los cuerpos por el trabajo que producen las fuerzas de rozamiento.

Rumford observó el calentamiento continuo que experimentan las virtutas cuando se taladra un metal. Davy, a finales del siglo XVIII, demostró la posibilidad de producir calentamiento por frotación de dos trozos de hielo. Joule, después de una numerosa serie de trabajos, realizados desde el año 1843 hasta el 1878, demostró que para conseguir que un cuerpo se caliente lo mismo que cuando se le comunica una cantidad de calor igual a una caloría, es necesario realizar un trabajo igual a  $4,18 \cdot 10^7$  ergios, y viceversa, si se realiza un trabajo mecánico a costa del calor ganado a un cuerpo cualquiera, por cada caloría se obtiene un trabajo mecánico igual a  $4,18 \cdot 10^7$  ergios. Así se estableció el equivalente mecánico del calor, que posteriormente fue confirmado por multitud de experimentos realizados de formas diferentes.

§ 68. Primer principio de la Termodinámica. El equivalente mecánico del calor permite generalizar el principio de la conservación de la energía mecánica. Como dijimos en el § 28, la variación que experimenta la energía mecánica de un sistema de cuerpos es proporcional al trabajo realizado por las fuerzas exteriores que se le aplican y a las fuerzas de rozamiento interno. Entonces omitimos los agentes térmicos\*).

Pero en el caso general, la variación de la energía del sistema depende no sólo del trabajo realizado, sino también del intercambio de calor y de otros agentes (por ejemplo, de la absorción de luz).

Examinemos ahora un sistema cualquiera y hagámoslo pasar de un estado a otro. Por ejemplo, una cantidad determinada de gas puede comprimirse por la acción de fuerzas externas y, simultáneamente, calentarse, como resultado de haberle cedido cierta cantidad de calor. Cada uno de los estados del sistema puede definirse, desde el punto de vista macroscópico, por medio de unas magnitudes determinadas que caractericen dicho estado. Estas magnitudes se llaman *parámetros*. Los parámetros característicos del estado de un gas perfecto pueden ser una pareja cualquiera de valores de las tres magnitudes siguientes: el volumen  $V$ , la presión  $p$  y la temperatura  $T$ , puesto que el estado de una cantidad dada de gas perfecto se determina unívocamente por cualquier pareja de las que pueden formarse con las tres magnitudes antedichas (por ejemplo, con la presión  $p$  y la temperatura  $T$ ).

\*) Con esto tácitamente supusimos que las fuerzas exteriores no son de rozamiento, puesto que si lo fueran comunicarían calor al sistema.

El cambio de estado de un sistema se efectúa bajo la acción de agentes exteriores, entre los cuales no sólo puede figurar el trabajo  $\Delta A$  que realizan las fuerzas externas, sino también la transferencia de cierta cantidad de calor  $\Delta Q$  y otros. La transmisión de calor y el trabajo, como vimos anteriormente, son siempre equivalentes entre sí. Los experimentos realizados demuestran que, para todos los demás agentes, también se consigue establecer los equivalentes mecánicos correspondientes. Por medio de experimentos se demuestra asimismo que si un sistema, influenciado por agentes exteriores, pasa de un estado determinado  $I$  a otro estado determinado  $II$ , cualquiera que sea el camino seguido en la transición, la suma de los equivalentes mecánicos de los agentes exteriores permanece invariable.

Esta suma de los equivalentes mecánicos de los agentes exteriores  $\sum \Delta A_i$  es la que determina la variación de la energía

$$U_{II} - U_I = k \sum_i \Delta A_i, \quad (1)$$

donde  $U_I$  y  $U_{II}$  son respectivamente las energías del sistema correspondientes a los estados  $I$  y  $II$ , y  $k$ , un coeficiente de proporcionalidad.

Por lo antedicho vemos, que la *diferencia* entre las energías de los estados es la que tiene sentido físico, mientras que la energía de por sí únicamente se puede determinar cuando la correspondiente a uno de dichos estados se toma, convencionalmente, igual a cero (o se le atribuye un valor determinado cualquiera). Pero si en el sistema dado atribuimos a uno cualquiera de sus estados un valor determinado de la energía, por ejemplo, al estado  $I$  le atribuimos el valor  $U_I$ , la energía  $U_{II}$  del estado  $II$ , por la fórmula (1) será

$$U_{II} = U_I + k \sum_i \Delta A_i.$$

Pero como hemos dicho que  $\sum_i \Delta A_i$  no depende del camino seguido para pasar del estado  $I$  al estado  $II$ , resultará, que para el estado  $II$  la energía tendrá también un valor determinado  $U_{II}$ . Esto quiere decir, que *la energía es una función unívoca del estado, o sea, una función que se define por los mismos parámetros que determinan el estado*. Si por cualquier circunstancia el sistema pasa primero del estado  $I$  al estado  $II$  y luego retorna al estado  $I$ , su energía toma el valor inicial. Por consiguiente, el principio de la conservación y variación de la energía, en su forma más general, puede formularse de la forma siguiente: *la variación de la energía de un sistema, al pasar de un estado a otro, es proporcional a la suma de los equivalentes mecánicos de todos los agentes exteriores que influyen en la transformación del sistema. Cuando se trata de una transformación cerrada,*

es decir, si el sistema vuelve a su estado inicial, la suma de los equivalentes mecánicos de todos los agentes externos es igual a cero y, por consiguiente, la energía permanece constante.

El principio de la conservación de la energía expresado de esta forma tan amplia, recibe el nombre de *primer principio de la Termodinámica*.

Como de hecho la transmisión de la energía por conductividad térmica juega un papel muy importante, destacaremos aquellos agentes que se reducen a comunicar una cantidad de calor  $\Delta Q$ ; en este caso, podemos escribir el primer principio de la Termodinámica de la forma siguiente:

$$\Delta U = k\Delta A + k'\Delta Q, \quad (2)$$

donde  $\Delta U$  es la variación que experimenta la energía interna del sistema;  $\Delta Q$ , la cantidad de calor que gana el sistema, y  $\Delta A$ , la suma de los equivalentes mecánicos de los demás agentes exteriores. Si estos otros agentes se reducen a acciones mecánicas,  $\Delta A$  representará el trabajo de las fuerzas externas aplicadas al sistema.

En vista de la equivalencia existente entre la cantidad de calor cedida y el trabajo, esta cantidad de calor  $\Delta Q$  se puede medir en las mismas unidades que el trabajo (en ergios, julios, kgm, etc.); en estas mismas unidades se mide también la energía. Si todas las magnitudes que intervienen en la fórmula (2) se miden en las mismas unidades, ambos coeficientes  $k$  y  $k'$  se hacen iguales a la unidad y la fórmula (2) toma la forma:

$$\Delta U = \Delta A + \Delta Q. \quad (2a)$$

Considerando la variación de la energía interna como infinitamente pequeña, podemos escribir la ecuación (2a) en la forma

$$dU = dA + dQ. \quad (2b)$$

Como quiera que la energía  $U$  es función del estado y cuando la transformación es cerrada, su variación es igual a cero, tenemos que  $dU$  representa de por sí una *diferencial total*. Pero en todos aquellos casos en que se produce calentamiento, el trabajo realizado siguiendo un camino cerrado no es igual a cero. De donde se deduce, que  $dA$  no es en este caso una diferencial total. Pero entonces resulta, de (2b), que la *cantidad de calor cedida  $dQ$  tampoco es una diferencial total*.

De aquí deducimos, que ni el trabajo ni la cantidad de calor cedida pueden identificarse con la energía, pero tienen el sentido de que su suma determina las variaciones de aquélla.

Junto al trabajo  $\Delta A$  que realizan las fuerzas exteriores aplicadas al sistema, se puede estudiar el trabajo  $\Delta A'$  que realizan sus fuerzas propias aplicadas a los cuerpos externos. De acuerdo con la ter-

cera ley de Newton  $\Delta A' = -\Delta A$ . Incluyendo en la fórmula (2a)  $\Delta A'$ , la escribiremos así:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A'. \quad (3)$$

El primer principio de la Termodinámica, escrito de esta forma, afirma que *la cantidad de calor que se comunica al sistema se gasta en aumentar su energía interna y en el trabajo que realizan las fuerzas de dicho sistema aplicadas a cuerpos exteriores.*

El primer principio de la Termodinámica ha sido confirmado por los experimentos en que se basó el establecimiento de la equivalencia entre el calor y el trabajo, y, además, por el hecho de que un número extraordinariamente grande de deducciones sacadas de él coinciden con las observaciones prácticas.

Históricamente, el establecimiento del principio de la conservación de la energía (o primer principio de la Termodinámica) está relacionado con los fracasos en la realización de una máquina capaz de efectuar trabajo sin consumir ninguna forma de energía ni recibir calor exterior. En Termodinámica esta máquina se conoce con el nombre de *móvil perpetuo* (o «perpetuum mobile») de primera especie. Como hemos dicho, al volver el sistema al estado inicial, su energía toma el valor primitivo. Por esto, en las máquinas de funcionamiento periódico al final de cada ciclo  $\Delta U = 0$ . Estas máquinas únicamente pueden producir trabajo a expensas de la cantidad de calor  $\Delta Q$ , o de otra energía cualquiera, que reciban de fuentes externas. Pero como la transmisión de calor lo es también de energía, podemos hablar en general de energía cedida y formular el principio de la conservación de la energía (o primer principio de la Termodinámica) de la forma siguiente: *la construcción de un móvil perpetuo de primera especie es imposible, es decir, no es posible construir un motor de funcionamiento periódico que produzca en cada ciclo una cantidad de trabajo mayor que la cantidad de energía que recibe del exterior.*

Al hablar del principio de la conservación de la energía tiene importancia indicar que pueden existir transformaciones de sistemas de un estado determinado  $I$  a otro estado diferente  $II$ , en los cuales la suma de los equivalentes mecánicos de los agentes exteriores resulte igual a cero. En estos casos, por la fórmula (1), las energías de ambos estados,  $I$  y  $II$ , deben ser iguales entre sí, es decir,  $U_{II} = U_I$ . Esto significa, que en el sistema se desarrolla un proceso en el cual sus parámetros varían, mientras la energía permanece constante. Puede servir de ejemplo la expansión isotérmica de un gas perfecto, en la cual, como la temperatura del gas no varía, su energía tampoco variará. No obstante, los parámetros que definen el estado de dicho gas (el volumen  $V$  y la presión  $p$ ) cambian. Al ocurrir esto se realiza un trabajo externo y el gas recibe cierta can-



tividad de calor, pero la suma del trabajo exterior y del equivalente mecánico del calor recibido es igual a cero.

Cuando el sistema está aislado, los agentes exteriores no actúan sobre él. Pero aún en este caso, a expensas de la acción mutua entre las distintas partes del sistema, en él pueden desarrollarse procesos, y algunas formas de la energía (cinética, potencial, etc.) pueden variar. Pero la energía total del sistema se conserva invariable. Como ejemplo, examinemos un sistema de cuerpos aislados que tenga una reserva determinada de energía cinética y potencial. Supongamos, que, como resultado de la acción mutua entre los cuerpos que forman el sistema, se realiza un trabajo para vencer las fuerzas de rozamiento. En este caso, como indicábamos en el § 28, la energía mecánica del sistema, suma de las energías potenciales y cinéticas de los cuerpos, disminuirá. Pero, a consecuencia del trabajo realizado para vencer las fuerzas de rozamiento, los cuerpos se calientan y su energía interna (térmica) aumenta. Por lo tanto, la energía total del sistema permanece invariable y lo único que ocurre es que algunas de sus formas se transforman en otras.

El valor del equivalente mecánico del calor fue deducido teóricamente por Robert Mayer (1814-1878), W. Thomson (1824-1907), R. Clausius (1822-1888) y muchos otros físicos.

El principio de la conservación de la energía se vaticinó hace mucho tiempo. En 1748, M. V. Lomonósov, al formular el principio de la conservación de la materia, enunció también el principio de la conservación del movimiento en la naturaleza. He aquí lo que él escribió: «En todos los cambios que tienen lugar en la Naturaleza todo lo que pierde un cuerpo lo gana otro... Esta ley natural es general y se extiende a las reglas propias del movimiento; porque cuando un cuerpo, con su misma fuerza, hace que se mueva otro, pierde tanta fuerza como le comunica al que recibe el movimiento». La formulación cuantitativa del principio de la conservación de la energía fue dada 100 años más tarde por Robert Mayer (1814-1878) y Helmholtz (1821-1894) después de haber sido descubiertos muchos procesos relacionados con transformaciones mutuas de diferentes formas de la energía. Mayer descubrió el principio de la conservación de la energía como resultado de razonamientos generales, basados en observaciones fisiológicas. Subrayó el hecho de que formas de energía cualitativamente distintas se transforman unas en otras, y de que estas transformaciones se realizan siempre en proporciones cuantitativas determinadas (equivalentes). Helmholtz introdujo el concepto de energía cinética y potencial y, basándose en el estudio de un sistema en el cual actuaban fuerzas centrales de atracción y de repulsión, estableció que la suma de las energías cinética y potencial de un sistema cerrado es una cantidad constante. De esta forma, según Helmholtz, el principio de la conservación de la energía se limitaba a tener un carácter mecanicista.

El carácter general del principio de la conservación y transformación de la energía y su importancia extraordinaria para las ciencias naturales fueron puestos de manifiesto por Engels. El movimiento, entendiéndose por tal todo cambio en general, es la forma de existencia de la materia. El movimiento, en este sentido tan general, no puede ni desaparecer ni crearse de la nada; en la naturaleza sólo pueden ocurrir cambios en la forma de existencia de la materia, sus transformaciones, que tienen lugar en proporciones cuantitativas determinadas. Este es el enunciado general de la ley de la conservación, sin relacionarla con su formulación física, la cual puede variar de acuerdo con los nuevos descubrimientos. Engels escribía: «...toda forma de movimiento resultó tener la posibilidad y la necesidad de convertirse en otra forma cualquiera de movimiento. Llegada a esta forma, la ley alcanza su última expresión. Por medio de nuevos descubrimientos podremos proporcionarle nuevas confirmaciones y enriquecer su contenido. Pero a la propia ley, tal como queda expuesta aquí, nada podremos añadirle»<sup>\*</sup>).

El principio de la conservación y transformación de la energía permite también explicar más profundamente la naturaleza de la magnitud física que denominamos trabajo. Como hemos visto, la energía del sistema puede variar a costa del trabajo realizado. Por consiguiente, el trabajo es la medida de la variación de la energía. Este sentido del trabajo fue señalado por Engels, el cual escribía: «...el trabajo es la variación de la forma del movimiento considerada desde el punto de vista cuantitativo»<sup>\*\*</sup>).

El trabajo y «la cantidad de calor cedida», aunque son medidas de la variación de la energía, no pueden identificarse con ella. Electivamente, la energía caracteriza al sistema, es *función unívoca del estado del sistema* (véase el § 26). El sistema posee una energía determinada incluso cuando en él no se desarrollan ningunas variaciones. El concepto de trabajo y de «cantidad de calor cedida», por el contrario, únicamente tienen sentido cuando se realiza un proceso tendiente a variar el estado del sistema, como resultado del cual varía su energía. Ni el trabajo ni la «cantidad de calor cedida» son funciones del estado del sistema.

A pesar de que una vez establecida la equivalencia entre la cantidad de calor cedida y el trabajo (equivalente mecánico del calor) la teoría del calórico fue abandonada por completo, aún se emplea la palabra «calor» en el sentido que antes tenía. Así, por una parte, «calor» se emplea en el sentido de «cantidad de calor cedida» que, como hemos visto, es equivalente al trabajo y, por consiguiente, medida de la variación de la energía, y por otra parte, por «calor», contenido en un cuerpo, se entiende la energía térmica del mismo, de la cual hablaremos más adelante. Este empleo multiforme de la palabra «calor» puede inducir fácilmente a confusiones, que pueden agravarse debido a que, según la errónea teoría del calórico, a veces se entiende que la cantidad de «calor» contenida en el cuerpo se determina por la «cantidad de calor cedida». La falsedad de esta afirmación se deduce indudablemente del hecho de que la cantidad de calor que hay que comunicarle a un cuerpo para que pase de un estado inicial determinado *I* a otro estado perfectamente determinado *II*, puede ser diferente

<sup>\*</sup>) F. Engels, *Dialéctica de la Naturaleza*, ed. en ruso, 1950, pág. 178.

<sup>\*\*</sup>) Ídem, pág. 70.

y depende de la forma en que se realice la transición. Tomemos, por ejemplo, 1 mol de gas perfecto, que debe pasar del estado *I*, caracterizado por la presión  $p_1$  y la temperatura  $T_1$ , al estado *II*, cuyas características son una presión mayor  $p_2$  y una temperatura más elevada  $T_2$ . Esto paso podemos realizarlo de diferentes formas. Por ejemplo: 1) calentando el gas hasta la temperatura  $T_2$ , mientras se mantiene constante la presión  $p_1$  [para lo cual comunicaremos al gas una cantidad de calor  $\Delta Q = C_p (T_2 - T_1)$ , donde  $C_p$  es el calor molecular del gas a presión constante], y comprimiéndolo después isotérmicamente hasta la presión  $p_2$ ; 2) calentando el gas a volumen constante hasta la temperatura  $T_2$  [para lo cual le comunicaremos la cantidad de calor  $\Delta Q' = C_v (T_2 - T_1)$ , donde  $C_v$  es el calor molecular a volumen constante], y comprimiéndolo después isotérmicamente hasta la presión  $p_2$ . En ambos casos el gas habrá pasado del estado *I* al estado, perfectamente determinado, *II*, pero las cantidades de calor comunicadas al cuerpo,  $\Delta Q$  y  $\Delta Q'$ , no serán iguales entre sí, puesto que  $C_p \neq C_v$ .

Cuando el gas se calienta a volumen constante, no se trata más que de comunicar una cantidad de calor, la cual se invierte totalmente en aumentar su energía interna. Pero cuando el calentamiento se efectúa a presión constante, el proceso tiene un carácter más complicado, puesto que al mismo tiempo que se comunica la cantidad de calor se realiza el trabajo producido por la expansión del gas.\*) Es decir, la variación de la energía interna del cuerpo sólo puede calcularse unívocamente cuando se tienen en cuenta a la vez el trabajo y la cantidad de calor cedida.

De aquí se deduce claramente que carece de sentido hablar de la «cantidad de calor contenida» en un cuerpo, *determinándola por la «cantidad de calor cedida»*.

El grado de calentamiento de los cuerpos, caracterizado por la temperatura, depende de la intensidad del movimiento desordenado de sus moléculas.

Como vimos en el § 48, la temperatura  $T$  del cuerpo, por la escala de Kelvin, se determina unívocamente por la energía media  $\bar{w}_0$  correspondiente a un grado de libertad de sus moléculas:  $T = \frac{2}{k} \bar{w}_0$ , donde  $k$  es la constante de Boltz-

mann. La energía total del movimiento desordenado de las moléculas (de traslación, rotación y vibratorio), junto con las posibles formas de la energía mecánica potencial, constituye la reserva de energía interna del cuerpo. La suma de la energía de todas las formas del movimiento *desordenado* de las partículas suele denominarse a veces *energía calorífica* del cuerpo dado. Sin embargo, la energía calorífica sólo podría calcularse separadamente de la energía interna total del cuerpo partiendo de una teoría cinético-molecular suficientemente completa del cuerpo dado, que tuviera en cuenta todas las formas posibles de los movimientos desordenados de sus partículas y la relación que existe entre estos movimientos y la temperatura. Como indicamos en el § 49, esta teoría no puede basarse exclusivamente en los conceptos de la Mecánica clásica, sino que debe tener en cuenta el carácter cuántico del movimiento de las moléculas.

Este cálculo separado de la energía calorífica puede efectuarse únicamente en los casos idealizados más simples. Así, como vimos en el § 48, en los gases perfectos la energía potencial entre sus partículas es igual a cero. Por consiguiente, en un gas de este tipo la energía calorífica coincide con su energía interna. Veamos otro ejemplo. Tomemos un gas diatómico idealizado, cuyas moléculas, independientemente de la temperatura, tengan cinco grados de libertad y cumplan el principio de la equipartición de la energía entre dichos

\*) El calor de un cuerpo a presión constante se llama *entalpía* y se designa con la letra  $I$ :

$$I = U + APV$$

donde  $U$  es la energía interna;  $A$ , el equivalente térmico del trabajo;  $P$ , la presión, y  $V$ , el volumen (*N. del R.*).

grados de libertad. Para este gas la energía calorífica será igual a  $\frac{5}{2} kTN$ , donde  $N$  es el número de moléculas del gas. Pero para los cuerpos reales no es posible hacer este cálculo separado de la energía calorífica. Por esta razón, en adelante nos limitaremos a estudiar la energía interna total de los cuerpos, sin determinar las diferentes formas de energía de que consta.

La equivalencia entre la cantidad de calor cedida y el trabajo, junto con sus particularidades específicas, se ponen de manifiesto con especial claridad cuando se examinan desde el punto de vista cinético-molecular algunos fenómenos aislados. Supongamos, por ejemplo, que un martillo descarga su golpe sobre un muelle y lo comprime. En este caso la energía cinética del movimiento ordenado del martillo, como resultado del trabajo realizado por las fuerzas elásticas, se convierte en energía potencial del muelle comprimido. Veamos otro ejemplo: una cantidad determinada de gas se calienta  $\Delta T^\circ$  por conductividad térmica, al ponerse en contacto con otra cantidad de gas cuya temperatura es más elevada. Este proceso, desde el punto de vista macroscópico, se reduce a que el gas más caliente cede cierta cantidad de calor al más frío, y desde el punto de vista cinético-molecular, es un proceso de igualación de las energías cinéticas medias del movimiento desordenado de las moléculas de ambos gases. Más adelante volveremos a ocuparnos de estas peculiaridades de la transmisión de energía mediante la realización de trabajo (como resultado de la existencia de un movimiento ordenado) y por medio de la transferencia de calor (como resultado de la existencia del movimiento desordenado de las moléculas).

Tiene importancia señalar que al medir la cantidad de calor cedida por medio de las cantidades equivalentes de trabajo realizado quedó establecido que los calores específicos de los cuerpos, y entre ellos el agua, no son magnitudes constantes por completo, sino que dependen hasta cierto punto de la temperatura. Por esto, la «cantidad de calor cedida»  $\Delta Q$ , determinada por la correlación (1)

$$\Delta Q = cm \Delta T,$$

no puede servir por sí sola para medir la energía de un sistema. Esta medida podría utilizarse solamente después de establecer los equivalentes mecánicos para cada intervalo de temperaturas  $\Delta T$  y de determinar de qué forma el calor específico depende de la temperatura  $T$ . El trabajo mecánico es siempre la «medida primaria» de la variación de la energía de un sistema. Esto confirma una vez más la opinión de Engels, citada en la pág. 296 de que «el trabajo es la variación de la forma del movimiento considerada desde el punto de vista cuantitativo». \*).

Como quiera que el calor específico del agua, lo mismo que el de todos los demás cuerpos, depende de la temperatura, es necesario concretar la definición de caloría. En la actualidad se admite, que caloría es la cantidad de calor que, a presión constante, hay que comunicar a 1 g de agua para elevar su temperatura desde  $19,5^\circ \text{C}$  hasta  $20,5^\circ \text{C}$ .

§ 69. Transformaciones cerradas (ciclos). Al estudiar un proceso cualquiera desde el punto de vista de la Termodinámica podemos desentendernos de las sustancias que constituyen el sistema, pero necesitamos saber cuántas y cuáles son las magnitudes físicas que pueden determinar unívocamente el estado en que se encuentra dicho sistema.

Las magnitudes que sirven para determinar el estado de un sistema, y que pueden variar influenciadas por causas exteriores, como

\*) F. Engels, *Dialéctica de la Naturaleza*, ed. en ruso, 1950, pág. 70.

dijimos anteriormente, se llaman *parámetros*. La cantidad de parámetros necesaria para determinar unívocamente el estado de un sistema depende de su grado de complejidad. En Termodinámica, para establecer el grado de complejidad de un sistema se introduce el concepto de *fase*. Se entiende por fase todo cuerpo físico homogéneo o conjunto de cuerpos idénticos y físicamente homogéneos. Por ejemplo, un sistema formado por agua, sobre la que hay vapor de agua saturado, es un sistema de dos fases: una fase es el agua y otra el vapor saturado. De la misma forma, si en el agua flotan trozos de hielo tendremos también un sistema de dos fases: una fase será el agua y otra el conjunto de los trozos de hielo.

El sistema más simple es el formado por una cantidad determinada de gas perfecto; éste será un sistema monofásico. Los parámetros que determinan unívocamente el estado de este sistema pueden ser dos de las magnitudes siguientes: el volumen  $V$ , la presión  $p$  y la temperatura  $T$  (la masa del gas  $m$  es un dato del problema y por lo tanto no es un parámetro en este caso). Las magnitudes  $V$ ,  $p$  y  $T$  están relacionadas entre sí por la ecuación de estado, que para los gases perfectos es la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron.

Una cuestión muy importante es saber si el sistema dado está *en equilibrio o en desequilibrio*. Se dice que un sistema se encuentra en estado de equilibrio cuando los parámetros que lo caracterizan tienen unos valores determinados, que permanecen invariables todo el tiempo necesario, mientras no influyan sobre ellos causas exteriores. Si estas condiciones no se cumplen, el sistema se encuentra en estado de desequilibrio. Citaremos algunos ejemplos: un sistema formado por el líquido y el vapor saturado contenidos en un recipiente de volumen dado  $V$ , que tenga todas sus partes a una misma temperatura  $T$ , se encontrará en estado de equilibrio; aquí todas las partes del sistema se encuentran a una misma presión. De esta forma  $p$  y  $T$ , lo mismo que los demás parámetros (cantidades relativas de líquido y de vapor saturado), tienen para este sistema valores determinados permanentes e invariables con el tiempo. Este mismo sistema, pero con la temperatura del líquido diferente de la del vapor, se encontrará en estado de desequilibrio, puesto que la magnitud  $T$  no tendrá para él un valor determinado y las cantidades relativas de líquido y gas variarán. En calidad de otro ejemplo de sistema en estado de desequilibrio puede citarse una varilla metálica cuyos extremos se mantienen desde fuera a temperaturas diferentes. En este caso, la temperatura de cada punto dado de la varilla será constante (régimen estacionario), pero, en primer lugar, esta constancia sólo es posible mientras existan causas externas que mantengan los extremos de la varilla a las temperaturas dadas y, en segundo lugar, la temperatura de las diversas partes de la varilla es distinta.

El estado de un sistema puede representarse gráficamente por un punto (punto figurativo) tomando sobre los ejes de coordenadas los valores de los parámetros que caracterizan dicho sistema. Por ejemplo, si el estado del sistema se caracteriza por su volumen  $V$  y la presión  $p$ , tomando como abscisas los volúmenes y como ordenadas las presiones, tendremos que el estado del sistema caracterizado por los valores de  $p$  y  $V$  dados estará representado por el punto  $A$  (fig. 167), cuyas coordenadas son las correspondientes a  $p$  y  $V$ . Con un punto

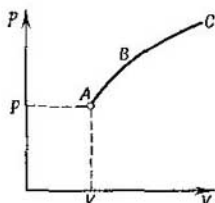


Fig. 167. Todo estado de equilibrio se representa por un punto. Las transformaciones equilibradas se representan por una curva.

solamente pueden representarse los estados de equilibrio del sistema, puesto que los estados de desequilibrio no corresponden a valores determinados de los parámetros.

Toda transformación que se cumpla en un sistema está siempre relacionada con una serie de estados de desequilibrio. Pero podemos figurarnos una transformación que se realice de tal forma, que, en cada instante, cada uno de sus parámetros tenga un valor determinado y que las variaciones de estos parámetros con el tiempo sean tan lentas que, durante un pequeño espacio de tiempo  $\Delta t$  tomado arbitrariamente, el sistema pueda considerarse en equilibrio. *Las transformaciones que se efectúan infinitamente despacio se denominan equilibradas y pueden considerarse integradas por una serie de estados de equilibrio sucesivos.* Hablando rigurosamente, ninguna transformación real puede ser equilibrada, pero cuanto más despacio se cumpla, tanto más se aproximará a serlo. La transformación equilibrada se representa gráficamente por una curva continua (la curva  $ABC$  de la fig. 167).

Se dice que una transformación es reversible cuando puede realizarse en ambas direcciones, pero si se cumple primero en un sentido y después en el contrario el sistema deberá volver a su estado inicial, sin que ocurra variación alguna en los cuerpos que lo rodean. Toda transformación equilibrada es reversible, puesto que está integrada por una serie continua de estados de equilibrio, los cuales pueden sucederse unos a otros tanto en un sentido como en el contrario. Las transformaciones desequilibradas son siempre irreversibles, de donde se deduce, que las transformaciones reales, rigurosamente hablando, también son siempre irreversibles, aunque pueden aproximarse a

las reversibles cuando se desarrollan infinitamente despacio. A continuación estudiaremos con más detalle algunos casos de transformaciones reversibles e irreversibles.

Figurémonos una transformación consistente en la variación del volumen  $V$ , la presión  $p$  y la temperatura  $T$ , de una cantidad dada de substancia. Determinemos el trabajo que se realiza al pasar del estado  $C_1$  al estado  $C_2$  (fig. 168), considerando que la transfor-

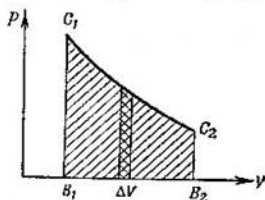


Fig. 168. El trabajo de la expansión está representado por el área de la figura  $C_1C_2B_2B_1$ .

mación se efectúa infinitamente despacio, es decir, que se trata de una transformación equilibrada.

En el § 49 indicamos que cuando el gas se expande a presión constante  $p$  realiza un trabajo

$$A = p (V_2 - V_1), \quad (1)$$

donde  $V_2 - V_1$  es la variación del volumen. Esta expresión es justa no sólo para la expansión de un gas, sino para la de cualquier substancia, que llamaremos agente de transformación, siempre que la presión  $p$  permanezca constante durante la expansión.

Pero ahora vamos a examinar el caso más general, en el que la presión no permanece constante. Por esto, comenzaremos por estudiar previamente una variación infinitesimal del volumen  $\Delta V$ , para la cual la presión  $p$  puede considerarse constante; en este caso, el trabajo elemental  $\Delta A$  se realiza por una expansión también infinitesimal igual a

$$\Delta A = p \Delta V. \quad (2)$$

Este trabajo elemental  $\Delta A$  se representa gráficamente por el área de la columna rayada en cruz de la figura 168. La presión  $p$  es numéricamente igual a la fuerza aplicada por parte del agente de transformación a la unidad de superficie de las paredes del recipiente. Por esto, el trabajo  $\Delta A$  de la fórmula (2) representa el que realizan las fuerzas aplicadas por parte del sistema a los cuerpos exteriores, es decir, el trabajo que en la fórmula (3) del § 68 se designó por  $\Delta A'$ . Poniendo este valor de  $\Delta A$  en dicha fórmula (3) del § 68, obtenemos la expresión del principio de la conservación de la energía referido al proceso elemental dado:

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V, \quad (3)$$

donde  $\Delta Q$  es la cantidad de calor cedida al agente de transformación y  $\Delta U$ , la variación de su energía interna. Si la substancia se expande ( $\Delta V > 0$ ), el trabajo será positivo, es decir,  $\Delta A > 0$ ; este trabajo se realiza a costa de la cantidad de calor cedida desde el exterior al agente de transformación ( $\Delta Q > 0$ ), o de la disminución de la energía interna de la substancia  $U$ , o a costa de estas dos fuentes a la vez. Cuando el volumen del agente de transformación disminuye ( $\Delta V < 0$ ), lo que puede ocurrir si existen fuerzas exteriores que lo comprimen, el trabajo  $\Delta A = p\Delta V$  será negativo; esto conduce a que el agente de transformación ceda a los cuerpos exteriores cierta cantidad de calor ( $\Delta Q < 0$ ), o a que aumente la reserva de energía interna del cuerpo  $U$ , o a que estos dos procesos se realicen simultáneamente.

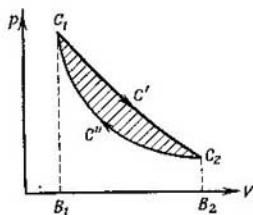


Fig. 169. El trabajo realizado durante un ciclo es igual al área de la figura comprendida dentro de la curva cerrada.

El trabajo total realizado al evolucionar el estado de la substancia desde el punto  $C_1$  al punto  $C_2$ , será igual a la suma de los trabajos:

$$A = \sum \Delta A = \sum p\Delta V; \quad (4)$$

este trabajo se representa gráficamente por el área rayada  $C_1C_2B_2B_1$ , de la fig. 168.

Supongamos que el agente de transformación, que al expandirse pasó del estado  $C_1$ , al estado  $C_2$  (fig. 169), después, por haber sido sometido a presión, vuelve de nuevo al estado  $C_1$ . Sea la curva  $C_1C'B_2$  la representación del proceso de expansión. La compresión puede realizarse a lo largo de esta misma curva  $C_2C'B_2C_1$ , pero recorriéndola en sentido contrario. Pero también puede efectuarse dicha compresión por otro camino, por ejemplo, por el que representa la curva inferior  $C_2C''C_1$ , para lo cual, mientras se comprime la substancia habrá que mantenerla a otra temperatura  $T_2$  diferente de la  $T_1$  de la carrera de expansión. Para todas las substancias que tienen coeficiente de dilatación cúbica positivo,  $T_2 < T_1$ , puesto que para dichas substancias, a volúmenes iguales, las mayores presiones se conseguirán cuando las temperaturas sean más elevadas. En adelante estudiaremos únicamente este tipo de substancias.



Todo el proceso representado por la curva cerrada  $C_1C'C_2C''C_1$  recibe el nombre de *transformación cerrada o ciclo*. Calculemos ahora la suma de los trabajos realizados durante este ciclo.

El trabajo  $A_1$  realizado por la substancia al expansionarse, se representa por el área de la figura  $C_1C'C_2B_2B_1$ ; este trabajo es positivo, es decir,  $A_1 > 0$ .

El trabajo  $A_2$ , realizado durante la compresión, se representa por el área de la figura  $C_1C''C_2B_2B_1$ ; este trabajo es negativo, es decir,  $A_2 < 0$ .

La suma de estos trabajos

$$A = A_1 + A_2$$

será igual a la diferencia de las áreas de las figuras  $C_1C'C_2B_2B_1$  y  $C_1C''C_2B_2B_1$ , de donde se deduce que es igual al área rayada de la figura 169, contenida dentro de la curva  $C_1C'C_2C''C_1$ . Este trabajo es también positivo.

Llamando  $U_1$  a la energía interna de la substancia en el estado  $C_1$ ;  $U_2$ , a la correspondiente al estado  $C_2$ ;  $Q_1$ , a la cantidad de calor cedida a la substancia (agente de transformación) durante la expansión  $C_1C'C_2$ ; y  $Q_2$ , a la cedida a esta misma substancia durante la compresión  $C_2C''C_1$  (durante la expansión la substancia recibe una cantidad de calor  $Q_1 > 0$ , mientras que durante la compresión cede una cantidad de calor  $Q_2 > 0$ , es decir, recibe una cantidad de calor igual a  $-Q_2$ ), tendremos, que por el primer principio de la Termodinámica

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1; \quad -Q_2 = U_1 - U_2 + A_2.$$

Sumando miembro a miembro estas igualdades obtenemos que el trabajo  $A$ , realizado por el agente de transformación contra las fuerzas exteriores durante el ciclo, es igual a

$$A = A_1 + A_2 = Q_1 - Q_2. \quad (5)$$

Este trabajo del ciclo, representado en la fig. 169, como ya dijimos, es positivo. Por lo tanto, como resultado del proceso representado por el ciclo  $C_1C'C_2C''C_1$  tendremos: que la substancia recibió del exterior una cantidad de calor  $Q_1$  y cedió a su vez la cantidad de calor  $Q_2$ , menor que  $Q_1$ ; a expensas de la diferencia entre estos valores de las cantidades de calor,  $Q_1 - Q_2$ , la substancia realizó un trabajo  $A$  contra las fuerzas exteriores. Los ciclos de este tipo se llaman *directos*. Como quiera que a costa de la cantidad de calor comunicada,  $Q_1 - Q_2$ , se realizó un trabajo  $A$ , este proceso, representado por el ciclo directo, es el de una máquina térmica.

Vemos, pues, que no todo el calor  $Q_1$ , comunicado a la substancia durante la primera mitad de esta transformación cerrada, se convierte en trabajo, puesto que una parte del calor,  $Q_2$ , vuelve a cederse al exterior. Como el calor únicamente puede pasar de modo espontá-

neo de un cuerpo más caliente a otro más frío, lógicamente tendrá que haber un cuerpo más caliente que le comunique a la sustancia la cantidad de calor  $Q_1$  (foco caliente) y otro más frío al que la sustancia pueda cederle la cantidad de calor  $Q_2$  (foco frío).

Cuando se obtiene trabajo a costa de la cantidad de calor comunicada, naturalmente, se cumple el principio de la conservación de la energía, es decir, la diferencia entre los valores de las cantidades de calor absorbida y cedida,

$Q_1 - Q_2$ , será igual al trabajo realizado  $A$ . Desde el punto de vista práctico es interesante saber, qué parte del calor tomado del foco caliente,  $Q_1$ , se convierte en trabajo  $A$ , puesto que la cantidad de calor  $Q_2$ , que se

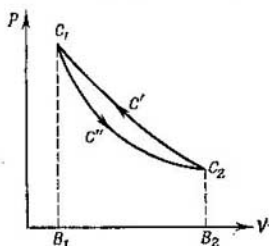


Fig. 170. Ciclo inverso.

cede al foco frío, no se aprovecha. Por esto es lo que se estudia el rendimiento, coeficiente económico o eficiencia

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (6)$$

Para determinar el rendimiento hay que examinar un ciclo concreto y calcular los trabajos que se producen en él. Esto es precisamente lo que haremos en el § 73.

Pero ahora comparemos un ciclo *inverso* con el representado en la fig. 169. En el ciclo *inverso* (fig. 170), la expansión de la sustancia se efectúa por la curva  $C_1C''C_2$ , realizando un trabajo positivo  $A_1$ , numéricamente igual al área de la figura  $C_1C''C_2B_2B_1$ . La compresión se lleva a cabo por la curva  $C_2C'C_1$ , realizando un trabajo negativo  $A_2$ , numéricamente igual al área de la figura  $C_1C'C_2B_2B_1$ . El trabajo total  $A' = A_1 + A_2$  es *negativo*, puesto que el valor absoluto de  $A_2$  es mayor que el de  $A_1$ . El valor numérico de este trabajo total viene representado por el área comprendida dentro de la curva cerrada  $C_1C'C_2C''C_1$ . El trabajo realizado por las fuerzas exteriores que actúan sobre el sistema será positivo,  $A = -A'$ .

Supongamos que durante la expansión la sustancia absorbe del exterior una cantidad de calor  $Q_2$ , mientras que durante la compresión cede una cantidad de calor  $Q_1$ . En este caso, todo el proceso se reducirá a lo siguiente: las fuerzas aplicadas al sistema, por parte de los cuerpos exteriores, realizan un trabajo positivo  $A$  y el sistema recibe del exterior una cantidad de calor  $Q_2$  y cede una cantidad de calor  $Q_1$ , mayor que  $Q_2$ . La cantidad de calor cedida  $Q_1$  será igual a la

suma del calor recibido  $Q_2$  y el trabajo realizado por las fuerzas exteriores que actúan sobre el sistema.

$$Q_1 = Q_2 + A.$$

Una máquina que funcione por este ciclo puede servir de *refrigerador*, puesto que la expansión  $C_1C''C_2$  se realiza a temperatura más baja que la compresión  $C_2C'C_1$  y, por lo tanto, la cantidad de calor  $Q_2$  puede tomarse de un cuerpo más frío, y la  $Q_1$  cederse a uno más caliente. La máquina refrigerante funciona a costa de las fuerzas exteriores y «transporta» cierta cantidad de calor  $Q_2$  desde un cuerpo más frío (enfriándolo aún más) a otro más caliente.

### § 70. Transformaciones adiabáticas. Ecuación de la adiabática.

Se dice que una transformación del estado de un sistema es *adiabática* o se realiza por vía *adiabática* cuando durante ella no existe intercambio de calor entre dicho sistema y los cuerpos que lo rodean. Durante la transformación adiabática el sistema ni recibe calor del exterior ni lo cede a los cuerpos circundantes. Por lo tanto, para que pueda realizarse una transformación adiabática, el sistema debe estar rodeado de paredes que no conduzcan en absoluto el calor. Pero como este tipo de paredes no existe, las transformaciones reales solamente pueden aproximarse más o menos a la adiabática. Prácticamente se aproximan a ella las transformaciones que se efectúan tan rápidamente que no dan tiempo a que se produzca intercambio de calor apreciable con los cuerpos exteriores.

El carácter adiabático de una transformación se expresa matemáticamente por  $\Delta Q = 0$ , de donde el principio de la conservación de la energía tomará en este caso la forma:

$$\Delta U + \Delta A = 0. \quad (1)$$

En las transformaciones adiabáticas el trabajo  $\Delta A$  puede producirse exclusivamente a costa de la energía interna del sistema. Si el sistema realiza un trabajo positivo ( $\Delta A > 0$ ) su energía interna disminuye; si, por el contrario, son las fuerzas exteriores las que efectúan el trabajo sobre el sistema ( $\Delta A < 0$ ), la energía interna de éste aumenta.

Examinemos la expansión adiabática de un gas perfecto. El trabajo  $\Delta A$ , como siempre, será

$$\Delta A = p\Delta V, \quad (2)$$

donde  $p$  es la presión del gas y  $\Delta V$  la variación que experimenta su volumen. La energía interna del gas perfecto, como indicamos en el § 48, es igual a la energía cinética del movimiento de sus moléculas; de donde la energía interna de un mol de dicho gas será

$$U = \frac{i}{2} kT \cdot N = \frac{i}{2} RT,$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann;  $N$ , el número de Avogadro, y  $R$ , la constante de los gases. Introduciendo el calor específico molar del gas a volumen constante  $C_V = \frac{i}{2} R$ , tendremos que

$$U = C_V \cdot T,$$

de donde la variación de la energía interna del gas perfecto será

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T. \quad (3)$$

Poniendo en (1) el valor de  $\Delta A$ , según (2), y el de  $\Delta U$ , según (3), obtenemos la expresión del primer principio de la Termodinámica referido a un mol de gas perfecto:

$$C_V \Delta T + p \Delta V_0 = 0. \quad (4)$$

Por la correlación (4) tenemos que durante la expansión adiabática ( $\Delta V_0 > 0$ ) el gas se enfría ( $\Delta T < 0$ ) y durante la compresión adiabática ( $\Delta V_0 < 0$ ) se calienta ( $\Delta T > 0$ ). Por lo tanto, cuando el volumen del gas varía por vía adiabática su temperatura no permanece constante. El cálculo correspondiente (véase la letra pequeña de la pág. 308) nos permite relacionar esta variación de la temperatura  $T$  del gas con la variación que experimenta su volumen  $V$ . Suponiendo que el gas, cuando ocupaba el volumen  $V_1$ , tenía la temperatura  $T_1$ , al variar por vía adiabática el volumen hasta un valor  $V_2$  la temperatura tomará el valor  $T_2$ , y se verificará la correlación siguiente:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \quad (5)$$

donde  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ , es decir, que  $\gamma$  es la relación de los calores específicos, a presión y volumen constante, del gas (véase la letra pequeña de la pág. 308).

Aplicando la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron, que se cumple para cada estado concreto del gas, obtenemos

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T_2};$$

poniendo este valor de  $\frac{V_1}{V_2}$  en (5), tendremos

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \quad (6)$$

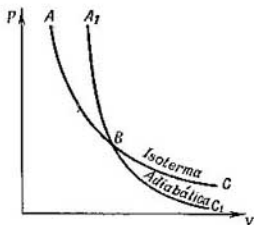
La fórmula (6), que por su sentido es idéntica a la (5), relaciona las variaciones que experimenta la temperatura, durante el proceso adiabático, con las variaciones de la presión del gas.

Comparemos ahora la transformación adiabática del estado del gas con su transformación isoterma (o isotérmica). Para que la expan-

sión del gas pueda realizarse por vía *isoterma*, es decir, a temperatura constante, desde el exterior hay que comunicarle calor constantemente, para compensar así la caída de la energía interna que se produce cuando el gas realiza un trabajo positivo. Por el contrario, para que la compresión del gas se haga por vía *isoterma*, éste debe ceder calor constantemente, para que no aumenten ni su reserva de energía interna ni su temperatura. Una transformación *isoterma* sólo es posible cuando existe un intercambio de calor idealmente perfecto entre el gas y los cuerpos exteriores. Prácticamente es posible aproximarse al proceso *isotermo* haciendo que la transformación transcurra tan despacio, que la temperatura del gas tenga tiempo de igualarse con la de los cuerpos exteriores que lo rodean.

Por lo tanto tenemos:

Fig. 171. La pendiente de la adiabática es mayor que la de la isoterma.



1) que *la variación del volumen del gas por vía isoterma* es posible siempre que exista un intercambio de calor idealmente perfecto con los cuerpos exteriores; el trabajo realizado al expansionarse el gas, por la fuerza que éste ejerce sobre los cuerpos externos, se efectúa a costa del calor absorbido del exterior; el trabajo que realizan las fuerzas externas durante la compresión, va acompañado de la transmisión de calor correspondiente, que en este caso cede el gas a los cuerpos exteriores;

2) que *la variación del volumen del gas por vía adiabática* es posible si existe un aislamiento térmico perfecto; el trabajo del gas, en este caso, se realiza a costa de su energía interna; durante la expansión se enfría el gas y durante la compresión se calienta.

La variación *isoterma* del estado del gas cumple la ley de Boyle-Mariotte:

$$pV = \text{const}$$

para la cantidad de gas dada. Supongamos que esta dependencia está representada en la fig. 171 por la isoterma  $ABC$ . Si partiendo de un estado determinado  $B$  comenzamos a comprimir el gas por vía *adiabática*, su temperatura, de acuerdo con lo dicho anteriormente, comenzará a elevarse; gracias a esto, todos los valores numéricos del producto  $pV$  serán mayores que en el caso de la compresión *isoterma*; de aquí se deduce, que la compresión *adiabática* estará representada por una curva  $BA_1$ , cuya elevación será más brusca que la de la rama de la isoterma  $BA$ . De la misma forma,

si partiendo del punto  $B$  comenzamos a provocar la expansión del gas por vía adiabática, su temperatura empezará a descender y, a consecuencia de esto, la expansión estará representada por una curva  $BC_1$ , cuyo descenso será más brusco que el de la rama  $BC$  de la isoterma. La curva  $A_1BC_1$  se denomina *adiabática*. Por lo tanto, cuando el volumen del gas varía por vía adiabática no se cumple la ley de Boyle-Mariotte. La curva que representa la expansión adiabática del gas (adiabática) es más pendiente que la que representa la variación isoterma del volumen del mismo (isoterma).

La ecuación de la adiabática puede obtenerse partiendo de las expresiones (5) y (6); igualando entre sí sus segundos miembros, tenemos

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

de donde

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}, \quad (7)$$

es decir, que cuando la variación del volumen es adiabática, la presión  $p$  del gas varía en razón inversa a la potencia  $\gamma$  del volumen. Por la fórmula (7) tenemos, que para las transformaciones adiabáticas

$$pV^{\gamma} = \text{const.} \quad (7a)$$

Esta fórmula (7a), que en las transformaciones adiabáticas hace las veces de ley de Boyle-Mariotte, recibe el nombre de *fórmula de Poisson*.

En la práctica las transformaciones no tienen un carácter puramente adiabático o isotérmico, ya que no es posible conseguir que sean perfectos ni el aislamiento térmico ni el intercambio de calor. Las transformaciones reales tienen un carácter intermedio entre el isotérmico y el adiabático. Un caso particular de las transformaciones reales son las llamadas transformaciones *politrópicas*, a las que son aplicables las fórmulas de las adiabáticas con la única diferencia de que  $\gamma$  tiene un valor intermedio entre  $C_p/C_v$  y la unidad. En este caso  $\gamma$  recibe el nombre de *exponente politrópico*.

Cuanto más se aproxima el exponente politrópico al valor de  $C_p/C_v$ , tanto mayor es la aproximación del proceso al adiabático; cuanto más se aproxima el exponente politrópico a la unidad, tanto mayor es la aproximación del proceso al isotérmico.

La expresión (5) puede deducirse escribiendo el primer principio de la Termodinámica (4) en forma diferencial:

$$C_v dT + p dV_0 = 0, \text{ de donde } p dV_0 = -C_v dT.$$

Dividiendo miembro a miembro esta igualdad por la que expresa el estado de los gases perfectos,

$$pV_0 = RT,$$

obtenemos

$$\frac{dV_0}{V_0} = -\frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T}, \quad \text{o} \quad \frac{R}{C_V} \cdot \frac{dV_0}{V_0} = -\frac{dT}{T}.$$

Como  $R/C_V$  es una magnitud constante, la última igualdad puede escribirse en la forma:

$$d\left(\frac{R}{C_V} \ln V_0\right) = -d(\ln T).$$

Pero cuando las diferenciales de dos magnitudes son iguales entre sí, la diferencia entre las propias magnitudes solamente puede ser una constante aditiva arbitraria:

$$\frac{R}{C_V} \ln V_0 = -\ln T + \text{const}, \quad \text{de donde} \quad \ln\left(V_0 \frac{R}{C_V} \cdot T\right) = \text{const}.$$

Y como la magnitud, cuyo logaritmo es constante, también es constante, tendremos

$$V_0 \frac{R}{C_V} \cdot T = \text{const}. \quad (8)$$

Para transformar esta expresión podemos emplear la fórmula (5) del § 49, según la cual

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1.$$

Y poniendo este valor de  $\frac{R}{C_V}$  en (8), hallamos

$$V_0^{\gamma-1} T = \text{const},$$

es decir, cuando el proceso es adiabático, el producto de la temperatura  $T$  por  $V_0^{\gamma-1}$  permanece constante, por consiguiente

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \text{de donde} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

lo que coincide con la fórmula (5).

Para formarnos una idea concreta de la diferencia que existe entre los procesos isotérmicos y adiabáticos, examinemos varios ejemplos.

**Ejemplo 1.** Cierta cantidad de nitrógeno, que se encuentra a una temperatura de 27° C y a una presión de 1 atm, se comprime por vía adiabática hasta alcanzar un volumen 5 veces menor que el inicial. ¿A qué temperatura y presión se encontrará el nitrógeno después de comprimido? Compárese esta presión con la que tendría si la compresión hubiera sido isotérmica.

**Solución.** Por la fórmula de Poisson (7):

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma, \quad \text{de donde} \quad p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma.$$

En nuestro caso  $p = 1$  atm,  $\frac{V_1}{V_2} = 5$ , y como quiera que el nitrógeno es un gas diatómico, tendremos (véase el § 49):

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1,4.$$

De donde

$$p_2 = 1.5^{1.4} \text{ atm} = 9.5 \text{ atm.}$$

Si la compresión hubiera sido isotérmica, la presión se determinaría por la ley de Boyle-Mariotte:

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{V_1}{V_2} = 1.5 \text{ atm} = 5 \text{ atm.}$$

La temperatura  $T_2$  del gas, después de la compresión adiabática, se determina por la correlación (5):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \text{ de donde } T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \cdot 5^{0.4} = 571^\circ \text{ K,}$$

o, pasando a la escala centígrada, obtenemos:  $t = 298^\circ \text{ C}$ . Por lo tanto, durante la compresión adiabática que examinamos tendrá lugar un calentamiento considerable (desde  $27$  hasta  $298^\circ \text{ C}$ ) y la presión del gas será casi el doble que la que tendría después de la compresión isotérmica.

**Ejemplo 2.** En un matraz, cuyas paredes están envueltas en material termoaislante, hay aire a una presión  $p_1$ , mayor que la atmosférica, y a la temperatura  $T_1$ . Abriendo la llave de paso  $C$  (fig. 172), se deja que la presión del aire del matraz se iguale rápidamente con la de la atmósfera  $H$  y se vuelve a cerrar la llave de paso. Cuando la temperatura del aire contenido en el matraz vuelve a alcanzar la temperatura  $T_1$ , la presión dentro de éste resulta ser igual a  $p_2$ .

Valiéndose de estos datos, determinar la relación  $\gamma$  entre los calores específicos del aire a presión y volumen constantes.

**Solución.** Llamemos  $V_1$  al volumen del aire que cabe en el matraz y supongamos que la parte de aquél

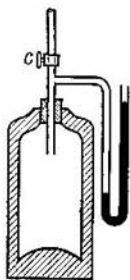


Fig. 172. Esquema del experimento para hallar la razón  $C_p/C_V$  del aire.

que queda en dicho matraz después de abrir la llave ocupaba, antes de hacer esta operación, un volumen  $V_2$  y tenía la presión  $p_1$  y la temperatura  $T_1$ .

Al abrir la llave, una parte del aire se escapa; el aire restante ocupa todo el volumen  $V_1$  y su presión se hace igual a la de la atmósfera  $H$ .

Este proceso de expansión puede considerarse adiabático, puesto que se desarrolla rápidamente y las paredes del matraz conducen mal el calor. Por lo tanto, según la fórmula de Poisson:

$$\left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma} = \frac{H}{p_1}. \quad (9)$$

Como resultado de esta expansión adiabática, el aire se enfría hasta cierta temperatura  $T_2$ . Una vez que la temperatura dentro del matraz vuelve a elevarse hasta su valor inicial  $T_1$ , la presión del gas toma un valor  $p_2$ , mayor que el de la atmósfera  $H$ . Al ocurrir esto, el volumen del aire sigue siendo  $V_1$ .

Como en este estado final la temperatura del aire es la misma que al principio, las magnitudes  $V_2$ ,  $V_1$ ,  $p_1$  y  $p_2$ , están relacionadas entre sí por la ley de Boyle-Mariotte:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (10)$$



Igualando las expresiones (9) y (10), obtenemos

$$\frac{H}{p_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^\gamma.$$

Tomando logaritmos, hallamos

$$\lg H - \lg p_1 = \gamma (\lg p_2 - \lg p_1), \text{ de donde } \gamma = \frac{\lg H - \lg p_1}{\lg p_2 - \lg p_1}.$$

Por consiguiente, midiendo las presiones  $H$ ,  $p_1$  y  $p_2$ , se puede hallar el valor de  $\gamma$  para el aire.

Este ejemplo no es más que un esquema del experimento para determinar la relación de los calores específicos  $C_p$  y  $C_v$  de los gases.

**§ 71. Trabajo durante las variaciones adiabáticas e isotérmicas del volumen de un gas.** Determinemos el trabajo que se realiza durante la expansión adiabática de un gas. Este trabajo  $\Delta A$ , como ya dijimos, se lleva a cabo a costa de la variación de la energía interna del gas.

Partiendo de la correlación (4) del § 49, para un mol de gas perfecto, tenemos

$$\Delta A = p \Delta V_0 = -C_v \Delta T.$$

Como  $C_v$  es constante, esta correlación también será justa para la variación final de la temperatura. Sea  $T_1$  la temperatura inicial del gas y  $T_2$  la final, entonces,  $\Delta T = T_2 - T_1$ , y el trabajo realizado  $A$  será

$$A = -C_v (T_2 - T_1) = C_v T_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Sustituyendo la relación  $T_2/T_1$  por  $\left( \frac{V_{01}}{V_{02}} \right)^{\gamma-1}$ , según la fórmula (5) del § 70, obtenemos

$$A = C_v T_1 \left[ 1 - \left( \frac{V_{01}}{V_{02}} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (1)$$

Esta fórmula nos da el trabajo que se realiza cuando el volumen de un mol de gas varía adiabáticamente desde un valor  $V_{01}$  hasta otro valor  $V_{02}$ ; la temperatura  $T_1$  corresponde al volumen  $V_{01}$ .

La fórmula (1) puede modificarse haciendo uso de la correlación (5) del § 49:

$$C_p - C_v = R,$$

de donde

$$C_v = R \frac{C_v}{R} = R \frac{C_v}{C_p - C_v} = R \frac{1}{\gamma - 1}.$$

Poniendo esta expresión de  $C_v$  en (1), hallamos

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_{01}}{V_{02}} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (1a)$$

Cuando el gas se expandiona *por vía isotérmica*, el trabajo se realiza a costa del calor comunicado desde el exterior. Por esta razón, no puede ser determinado por el mismo procedimiento que el trabajo producido durante la expansión adiabática. Según la fórmula (2) del § 69, el trabajo elemental que realiza el gas al aumentar su volumen en una magnitud infinitesimal  $\Delta V$ , será igual a

$$\Delta A = p \Delta V.$$

El trabajo total  $A$ , efectuado al variar el volumen del gas desde un valor  $V_1$  hasta otro  $V_2$ , puede obtenerse sumando todos los trabajos elementales:

$$A = \sum p \Delta V;$$

este trabajo se representa gráficamente por el área rayada de la fig. 173. En realidad, la suma indicada se reduce a una integración,

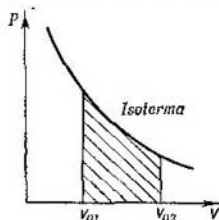


Fig. 173. El trabajo realizado durante una expansión isotérmica está representado por el área de la figura rayada.

cuyo resultado (véase la letra pequeña de la pág. 313), para un mol de gas nos da:

$$A = RT \ln \frac{V_{02}}{V_{01}} \quad (2)$$

Como durante la transformación isotérmica se cumple la ley de Boyle-Mariotte, tendremos

$$\frac{V_{02}}{V_{01}} = \frac{p_1}{p_2},$$

de donde la expresión (2) puede escribirse también de la forma:

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2a)$$

Generalizando las fórmulas (1a) y (2) para cualquier masa  $m$  de un gas, obtendremos que:

1) el trabajo  $A$ , que realiza una masa de gas  $m$  al variar adiabáticamente su volumen desde  $V_1$  hasta  $V_2$  es igual a

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \cdot \frac{m}{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]; \quad (1b)$$

donde  $\mu$  es el peso molecular del gas y  $T_1$  su temperatura cuando el volumen es  $V_1$ ;

2) el trabajo  $A$ , que realiza una masa de gas  $m$  al variar por vía isotérmica su volumen desde  $V_1$  hasta  $V_2$ , es igual a

$$A = RT \frac{m}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2b)$$

donde  $T$  es la temperatura constante de la variación isotérmica dada del volumen del gas.

La expresión del trabajo cuando varía el volumen puede calcularse de la forma siguiente: el trabajo elemental

$$dA = p dV. \quad (3)$$

El trabajo total, cuando el volumen varía desde un valor  $V_1$  hasta otro  $V_2$ , se expresa por la integral definida

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4)$$

Esta expresión es válida tanto cuando la transformación es isotérmica como cuando es adiabática.

En la transformación isotérmica, para un mol de gas se cumple la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron:

$$pV_0 = RT,$$

donde la temperatura  $T$  tiene un valor constante. Expresando la presión  $p$  por medio de  $V_0$  y  $T$ , obtenemos

$$p = \frac{RT}{V_0}.$$

Poniendo este valor de  $p$  en (4) y sacando  $R$  y  $T$  fuera del signo de integración, puesto que son constantes, hallamos que:

$$A = RT \int_{V_{01}}^{V_{02}} \frac{dV_0}{V_0} = RT \ln \frac{V_{02}}{V_{01}},$$

fórmula que nos da el trabajo realizado por un mol de gas cuando su volumen varía por vía isoterma desde  $V_{01}$  hasta  $V_{02}$  [compárese con la fórmula (2) del texto básico].

Utilicemos ahora la fórmula (4) para deducir otra vez la expresión del trabajo realizado durante la variación adiabática del volumen. Cuando la transformación es adiabática se cumple la fórmula de Poisson

$$pV_0^\gamma = p_1V_{01}^\gamma,$$

donde  $p_1$  y  $V_{01}$  son la presión y el volumen iniciales de un mol de gas, de aquí

$$p = \frac{p_1V_{01}^\gamma}{V_0^\gamma}.$$

Poniendo este valor de  $p$  en (4) y sacando  $p_1 V_{01}^\gamma$  fuera del signo integral, puesto que son magnitudes constantes, obtenemos

$$A = p_1 V_{01}^\gamma \int_{V_{01}}^{V_{02}} \frac{dV_0}{V_0^\gamma} = \frac{p_1 V_{01}^\gamma}{\gamma - 1} \left( \frac{1}{V_{01}^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_{02}^{\gamma-1}} \right);$$

y sacando fuera del paréntesis  $\frac{1}{V_{01}^{\gamma-1}}$ , hallamos

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{p_1 V_{01}^\gamma}{V_{01}^{\gamma-1}} \left[ 1 - \left( \frac{V_{01}}{V_{02}} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{p_1 V_{01}}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_{01}}{V_{02}} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Valiéndonos de la ecuación de estado de los gases perfectos, tendremos

$$p_1 V_{01} = R T_1,$$

donde  $T_1$  es la temperatura del gas cuando su volumen era  $V_{01}$  y se encontraba a la presión  $p_1$ , de donde

$$A = \frac{R T_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_{01}}{V_{02}} \right)^{\gamma-1} \right],$$

lo que coincide con la fórmula (1a).

A continuación ofrecemos un ejemplo de cálculo del trabajo correspondiente a la compresión de un gas.

**Ejemplo.** 10 l de nitrógeno, que se encuentran a una presión  $p_1 = 1$  atm, se comprimen hasta la presión  $p_2 = 100$  atm. Determinar el trabajo correspondiente a la compresión en los dos casos siguientes: 1) cuando la compresión se realiza por vía isoterma; 2) cuando la compresión es adiabática.

**Solución.** 1) Cuando la compresión es isotérmica, el trabajo, según la fórmula (2b), será igual a

$$A = R T \frac{m}{\mu} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Teniendo en cuenta que  $\frac{m}{\mu} R T = p_1 V_1$  y  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ , escribiremos la expresión anterior en la forma siguiente:

$$A = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Para resolver el ejemplo en unidades del sistema CGS, reduciremos la presión a barías y el volumen a centímetros cúbicos; entonces,  $p_1 = 1$  atm  $\approx 10^6$  barías y  $V_1 = 10$  l =  $10^4$  cm<sup>3</sup>, de donde

$$A = 10^6 \cdot 10^4 \ln \frac{1}{100} \text{ ergios} \approx -4,6 \cdot 10^{10} \text{ ergios} = -4,6 \cdot 10^3 \text{ julios}.$$

2) Cuando la compresión es adiabática, por la fórmula (1b):

$$A = \frac{R T_1}{\gamma - 1} \frac{m}{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Volviendo a utilizar aquí la correlación  $\frac{m}{\mu} R T_1 = p_1 V_1$  y teniendo en cuenta que por la fórmula de Poisson

$$\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = \frac{p_2}{p_1}, \text{ de donde } \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

hallamos

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right].$$

Como en el primer caso tendremos que  $p_1 \approx 10^6$  barias,  $V_1 = 10^4$  cm<sup>3</sup> y, además, como el nitrógeno es un gas diatómico,  $\gamma = 1,4$ , de donde

$$\begin{aligned} A &= \frac{10^6 \cdot 10^4}{1,4 - 1} \left[ 1 - 100^{\frac{1,4 - 1}{1,4}} \right] \text{ ergios} = -6,8 \cdot 10^{10} \text{ ergios} = \\ &= -6,8 \cdot 10^3 \text{ julios.} \end{aligned}$$

El trabajo es negativo en ambos casos, lo cual corresponde lógicamente a la esencia del trabajo de compresión, puesto que está realizado por las fuerzas exteriores. En este caso el trabajo es mayor cuando la compresión es adiabática que cuando es isoterma.

§ 72. Segundo principio de la Termodinámica. Al estudiar en el § 69 el ciclo directo realizado por un agente de transformación cualquiera, vimos que podía utilizarse en las máquinas térmicas, puesto que a costa de una cantidad de calor  $Q_1$ , recibida de una fuente exterior cualquiera, el agente de transformación realizaba un trabajo  $A$ . Al mismo tiempo, una cantidad de calor  $Q_2$  se cedía al foco frío. De esta forma, el ciclo tenía un carácter complejo consistente en que del foco caliente se tomaba una cantidad de calor  $Q_1$ , el agente de transformación realizaba un trabajo  $A$ , menor que la cantidad de calor recibida  $Q_1$ , y la cantidad de calor restante,  $Q_2 = Q_1 - A$ , se cedía al foco frío. Como quiera que en la mayoría de los casos tiene interés, desde el punto de vista práctico, conocer qué parte del calor tomado del foco caliente  $Q_1$  se aprovecha en el trabajo  $A$ , la relación

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

como ya dijimos, puede denominarse rendimiento o eficiencia de la máquina térmica.

Evidentemente, la máquina será tanto más ventajosa cuanto más se aproxime  $\eta$  a la unidad, es decir, cuanto mayor sea la parte de la cantidad de calor recibida que se convierte en trabajo  $A$ .

Un motor térmico que tuviera un rendimiento  $\eta = 1$  sería extraordinariamente ventajoso. Esto se explica, puesto que dicho motor no necesitaría dos focos, uno más caliente (caldera) y otro más frío (condensador), y podría funcionar a expensas del enfriamiento de cualquiera de los cuerpos que nos rodean, por ejemplo, de la corteza terrestre o de los océanos, hasta temperaturas más bajas que las de los cuerpos circundantes más fríos. Este tipo de motor recibió el nombre de *móvil perpetuo de segunda especie*. Como quiera que este móvil no contradice el principio de la conservación de la

energía (o primer principio de la Termodinámica), no es evidente la imposibilidad de su construcción. Sin embargo, cuantos intentos se han hecho para construir una máquina térmica de acción periódica cuyo funcionamiento se reduzca a transmitir al agente de la transformación una cantidad de calor  $Q_1$ , procedente de un foco determinado, y a obtener un trabajo  $A = Q_1$ , se han visto frustrados.

El primero que planteó de forma general el problema de producir trabajo a expensas de una cantidad de calor tomada de un foco calorífico fue Sadi Carnot, en su obra «Reflexiones sobre la fuerza motriz del fuego», publicada en el año 1824. Carnot llegó a la conclusión de que, en todo proceso cerrado que conste de transformaciones adiabáticas o isotérmicas del volumen de un gas perfecto, es imposible evitar el paso de calor desde el foco caliente al frío, siempre que este último tenga una temperatura superior a la del cero absoluto.

Posteriormente, las deducciones de Carnot fueron generalizadas por Clausius y W. Thomson, los cuales enunciaron *el principio de la imposibilidad de conseguir un proceso periódico cuyo efecto único sea el de convertir íntegramente en trabajo la cantidad de calor tomada de un foco calorífico*.

Este es el llamado *segundo principio de la Termodinámica*.

También puede enunciarse como el principio de la imposibilidad de construir un móvil perpetuo de segunda especie, es decir, un motor de funcionamiento periódico que produzca trabajo enfriando un foco caliente.

La validez del segundo principio de la Termodinámica ha sido confirmada por la enorme cantidad de conclusiones sacadas de él que coinciden exactamente con los resultados experimentales.

### § 73. Ciclo de Carnot. Rendimiento de una máquina térmica.

Examinemos ahora la transformación cerrada que abordó por primera vez Carnot y que se conoce con el nombre *de ciclo de Carnot*.

Este ciclo es una transformación reversible cerrada, limitada por dos isotermas y dos adiabáticas. Para efectuar este ciclo hay que disponer de un foco caliente, que comunique al agente de transformación la cantidad de calor necesaria para su expansión isotérmica, y de un foco frío que absorba de dicha substancia la cantidad de calor correspondiente durante la compresión isoterma.

Lo mismo que en el § 69, designaremos por  $Q_1$  la cantidad de calor cedida por el foco caliente al agente de transformación y por  $-Q_2$  la cantidad de calor que dicho agente recibe del foco frío (se considera positivo el calor  $Q_2$  que cede la substancia al foco frío). El trabajo lo designaremos por  $A$  (sin ningún signo) en todos los casos. Aunque el trabajo que realiza el agente de transformación durante la expansión es positivo,  $A_1 > 0$ , y el que realiza durante la compresión es negativo,  $A_2 < 0$ .

Para el estudio del ciclo de Carnot tomaremos como agente de transformación un mol de gas perfecto, que en el momento inicial se encontrará en el estado (1), caracterizado por un volumen  $V_{01}$ , una presión  $p_1$  y una temperatura  $T_1$  (fig. 174). Provoquemos la expansión de este gas por vía isotérmica hasta que ocupe un volumen  $V_{02}$  a la presión  $p_2$  [estado (2)]. Durante esta expansión isotérmica el gas recibe del foco caliente una cantidad de calor  $Q_1$  y realiza un trabajo  $A_1 = Q_1$ .

A partir del estado (2), dejamos que el gas se expande por vía adiabática hasta el estado (3), caracterizado por un volu-

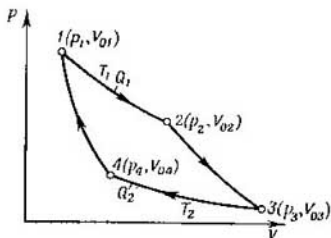


Fig. 174. Ciclo de Carnot.

men  $V_{03}$  y una presión  $p_3$ . Durante esta expansión la temperatura del gas baja hasta un valor igual a  $T_2$ .

Cuando el gas se encuentra en el estado (3) comenzamos a comprimirlo por vía isoterma (conservando constante la temperatura  $T_2$ ) hasta llegar al estado (4), cuyas características son el volumen  $V_{04}$  y la presión  $p_4$ . Al ocurrir esto el gas cede al foco frío una cantidad de calor  $Q_2$  y realiza el trabajo  $A = -Q_2$ .

Finalmente, partiendo del estado (4), comprimimos el gas adiabáticamente hasta conseguir que adquiera el volumen  $V_{01}$  y la presión  $p_1$  iniciales y que se caliente hasta la temperatura  $T_1$ , también inicial.

Demostremos, en primer lugar, que un proceso de este tipo, limitado por dos isotermas y dos adiabáticas, puede realizarse en forma de ciclo cerrado. Para esto nos valdremos de la fórmula (5) del § 70, según la cual, durante la expansión adiabática (2)  $\rightarrow$  (3) se cumple la correlación:

$$\left(\frac{V_{02}}{V_{03}}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (1)$$

Pero la condición necesaria para que la transformación sea cerrada es, que durante la compresión adiabática desde el estado (4) hasta el estado (1) se eleve la temperatura del gas desde el valor  $T_2$  hasta el valor  $T_1$ , es decir, que se cumpla la correlación:

$$\left(\frac{V_{01}}{V_{04}}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

Comparando entre sí las expresiones (1) y (2) vemos que deberá cumplirse la condición:

$$\frac{V_{02}}{V_{03}} = \frac{V_{01}}{V_{04}}. \quad (3)$$

Y como esta condición puede cumplirse, quiere decir, que el proceso que examinamos puede realizarse en forma de transformación cerrada (ciclo).

Determinemos ahora el rendimiento del ciclo de Carnot. Como dijimos en el § 69, el rendimiento  $\eta$  de una transformación cerrada es igual a

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (4)$$

donde  $A$  es el trabajo total realizado durante el transcurso de todo el ciclo;  $Q_1$ , la cantidad de calor recibida del foco caliente y  $Q_2$ , la cantidad de calor cedida al foco frío.

La cantidad de calor  $Q_1$ , recibida por el agente de transformación, es igual al trabajo  $A_1$ , realizado por el mol de gas durante la expansión isoterma (1)  $\rightarrow$  (2). Aplicando la fórmula 2 del § 71, hallamos que

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_{02}}{V_{01}}.$$

De igual forma, la cantidad de calor  $-Q_2$ , recibida del foco frío, es igual al trabajo  $A_2$ , realizado por el gas durante la compresión isotérmica (3)  $\rightarrow$  (4):

$$-Q_2 = A_2 = RT_2 \ln \frac{V_{04}}{V_{03}} = -RT_2 \ln \frac{V_{03}}{V_{04}}.$$

Poniendo estos valores de  $Q_1$  y  $-Q_2$  en la expresión (4), hallamos que

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_{02}}{V_{01}} - T_2 \ln \frac{V_{03}}{V_{04}}}{T_1 \ln \frac{V_{02}}{V_{01}}}.$$

Pero de la condición necesaria para que la transformación sea cerrada (3) se deduce que

$$\frac{V_{03}}{V_{04}} = \frac{V_{02}}{V_{01}}, \text{ de donde } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (5)$$

donde  $T_1$  es la temperatura del gas a que tiene lugar la expansión isoterma (1)  $\rightarrow$  (2) y  $T_2$  es la temperatura a que se desarrolla la compresión isoterma (3)  $\rightarrow$  (4). Al expansionarse isotérmicamente, el gas recibe del foco caliente una cantidad de calor  $Q_1$ , mientras que al ser comprimido por vía isoterma cede al foco frío una canti-



dad de calor  $Q_2$ . La temperatura del foco caliente debe ser igual a  $T_1$  y la del foco frío igual a  $T_2$ , puesto que si el primero tuviera una temperatura mayor, o el segundo una menor, el proceso no podría desarrollarse equilibradamente.

*El ciclo directo de Carnot que hemos estudiado es el de una máquina térmica ideal. El rendimiento de esta máquina  $\eta$  depende exclusivamente de la temperatura  $T_1$  del foco caliente y de la  $T_2$  del foco frío.*

Durante cada ciclo el gas realiza un trabajo

$$A = Q_1 - Q_2 = \eta Q_1, \quad (6)$$

donde  $\eta$  es el rendimiento, que se determina por la fórmula (5). Al realizar este trabajo el gas absorbe del foco caliente una cantidad de calor  $Q_1$  y cede al foco frío otra cantidad de calor  $Q_2$ ,

$$Q_2 = Q_1 - A = (1 - \eta) Q_1. \quad (7)$$

Cuanto mayor es la temperatura del foco caliente  $T_1$  y menor la del foco frío  $T_2$ , más alto es el rendimiento  $\eta$ , mayor la fracción del calor  $Q_1$  que se transforma en trabajo y menor la cantidad de calor  $Q_2$  que se cede al foco frío. El rendimiento  $\eta$  puede ser igual a la unidad únicamente cuando  $T_2 = 0$ , es decir, cuando la temperatura del foco frío sea igual a la del cero absoluto.

La figura 175 representa el esquema del funcionamiento de un ciclo directo de Carnot (de una máquina térmica ideal).

Como el ciclo de Carnot es reversible puede desarrollarse en sentido contrario al que acabamos de examinar. Este *ciclo de Carnot inverso es el de una máquina frigorífica*. Efectivamente, durante el ciclo de Carnot inverso las fuerzas exteriores realizan sobre el gas un trabajo positivo  $A'$ , igual al trabajo  $A$  que realizaba el gas en el ciclo directo. Al ocurrir esto, se absorberá del foco frío una cantidad de calor  $Q_2$ , la cual, de acuerdo con las fórmulas (6) y (7), puede expresarse de la forma

$$Q_2 = \frac{1-\eta}{\eta} A.$$

Y al foco caliente se le cederá una cantidad de calor

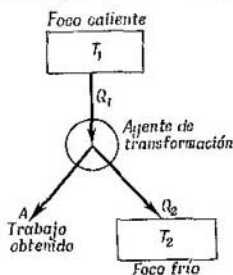
$$Q_1 = \frac{A}{\eta}.$$

El esquema del funcionamiento del ciclo de Carnot inverso (de la máquina frigorífica ideal) está representado en la fig. 176.

Todos estos resultados los hemos obtenido partiendo de la suposición de que el ciclo de Carnot se efectúa con un gas perfecto. No obstante, apoyándonos en el segundo principio de la Termodinámica, podemos decir, que *el ciclo reversible de Carnot tendrá el mismo rendimiento cualquiera que sea la substancia que constituya el agente*

de transformación. Para demostrarlo, supongamos que un ciclo de Carnot reversible, efectuado por una substancia determinada, tiene un rendimiento  $\eta'$  mayor que el rendimiento  $\eta$  de otro ciclo de Carnot realizado por un gas perfecto:  $\eta' > \eta$ .

Haciendo que el primero de estos ciclos transcurra *en sentido directo* (como en una máquina térmica)  $n$  veces, entre un foco caliente



cuya temperatura sea  $T_1$  y un foco frío con temperatura  $T_2$ , obtendremos un trabajo igual a  $nA$ . Al mismo tiempo se absorberá del foco caliente una cantidad de calor  $nQ_1$  y se cederá al foco frío otra cantidad de calor  $nQ_2$ . Basándonos en las correlaciones (6) y (7), que son válidas no sólo para el ciclo de

Fig. 175. Esquema del funcionamiento de una máquina térmica.

Carnot con gas perfecto, sino para cualquier ciclo de este tipo (siempre que se entienda por  $\eta$  el rendimiento del ciclo que se examina), podemos escribir:  $\ddagger$

$$nA = \frac{\eta'}{1-\eta'} nQ_2. \quad (8)$$

Si efectuamos después el ciclo de Carnot con el gas perfecto *en sentido contrario* (como en una máquina frigorífica)  $m$  veces, entre los mismos focos frío y caliente que el ciclo anterior, tendremos que realizar un trabajo  $mA'$ ; del foco frío se absorberá una cantidad de calor  $mQ'_2$  y se cederá al foco caliente otra cantidad de calor  $mQ'_1$ . En este caso se cumplirá la correlación:

$$mA' = \frac{\eta}{1-\eta} mQ'_2. \quad (9)$$

Los números  $n$  y  $m$  podemos elegirlos de tal forma, que

$$nQ_2 = mQ'_2. \quad (10)$$

Entonces, según (8) y (9) y teniendo en cuenta que  $\eta' > \eta$ , obtendremos

$$\frac{nA}{mA'} = \frac{\frac{\eta'}{1-\eta'}}{\frac{\eta}{1-\eta}} > 1.$$

es decir, que como resultado de la realización del ciclo directo  $n$  veces y del inverso  $m$  veces, se obtiene un trabajo  $nA$  que resulta

ser mayor que el trabajo gastado  $mA'$  y, según (10), la cantidad de calor cedida al foco frío es igual a la que se recibió de él. De esta forma, ambos ciclos tomados conjuntamente constituirían un móvil perpetuo de segunda especie, es decir, el trabajo se obtendría exclusivamente a expensas del calor absorbido del foco caliente, sin ceder al foco frío ninguna cantidad de calor. Pero como sabemos, el segundo principio de la Termodinámica niega la posibilidad del móvil perpetuo de segunda especie. De aquí se deduce, que tenemos que renunciar a la suposición de que  $\eta' > \eta$ .

Nos queda suponer que  $\eta' < \eta$ . Pero entonces, efectuando el ciclo de Carnot con el gas perfecto, en sentido directo, y con la otra substancia, en sentido inverso, podríamos realizar el móvil perpetuo de segunda especie.

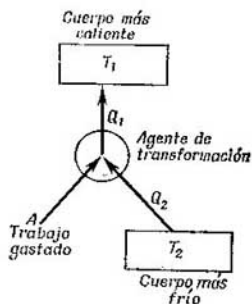


Fig. 176. Esquema del funcionamiento de una máquina frigorífica.

Es decir, esta segunda suposición también debe ser desechada. Por consiguiente, sólo queda una posibilidad real, la de que  $\eta' = \eta$ .

Veamos ahora lo que ocurre con un ciclo de Carnot *irreversible* (cuyas variables no están en equilibrio en todo momento), realizado en sentido directo, es decir, actuando como el de una máquina térmica. Sea su rendimiento  $\eta''$ . Si este ciclo tiene lugar entre unos focos, caliente y frío, dados y se hace que entre estos mismos focos se realice un ciclo de Carnot reversible, como el de una máquina frigorífica, basándonos en razonamientos idénticos a los expuestos con anterioridad, obtendremos que  $\eta'' \leq \eta$ , donde  $\eta$  es el rendimiento del ciclo de Carnot reversible.

Pero cuando se trata de un ciclo de Carnot irreversible, no puede demostrarse que su rendimiento  $\eta''$  no puede ser al mismo tiempo menor que  $\eta$ , puesto que según las condiciones no puede ser reversible, es decir, no puede utilizarse como el de una máquina frigorífica. Por consiguiente tendremos que limitarnos a sacar la conclusión de que *el rendimiento del ciclo de Carnot irreversible no puede ser mayor que el del reversible*.

Estos resultados pueden hacerse extensivos a cualquier transformación cerrada.

Figurémonos ahora un ciclo reversible cualquiera, como el representado gráficamente por la curva cerrada  $ABCD$  (fig. 177). Este

ciclo puede dividirse aproximadamente en un número infinito de ciclos de Carnot infinitamente estrechos. Al efectuarse todos estos ciclos de Carnot, una parte de cada adiabática, que se recorre una vez en un sentido y otra en el contrario, se anula, quedando solamente las isothermas y los fragmentos extremos de las adiabáticas, los cuales, en su conjunto, forman una línea quebrada cerrada. En el límite, esta línea nos da el contorno en que está comprendido el ciclo

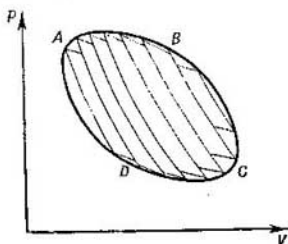


Fig. 177. Toda transformación cerrada  $ABCD A$  puede dividirse en ciclos elementales de Carnot.

$ABCD A$ . Cada uno de estos ciclos de Carnot se realiza entre las temperaturas  $T'_k$  y  $T_k$ , diferentes para cada ciclo. Según la fórmula (5) el rendimiento de un ciclo  $k$  de Carnot será

$$\eta_k = \frac{T'_k - T_k}{T'_k}.$$

Llamando  $T_1$  a la temperatura máxima del ciclo  $ABCD A$ , y  $T_2$  a la mínima, tendremos que el rendimiento de cada uno de los ciclos elementales de Carnot será:

$$\eta_k \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

De donde el rendimiento total del ciclo  $ABCD A$  también satisfará la condición:

$$\eta'' \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (11)$$

De esta forma llegamos a la conclusión de que, cualquiera que sea el ciclo reversible directo (máquina térmica), su rendimiento  $\eta''$  no puede ser mayor que el del ciclo de Carnot (máquina térmica ideal) que se efectúe entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

Si la transformación cerrada que se estudia no es reversible, es decir, si tiene tramos irreversibles que no pueden representarse en la fig. 177, puede demostrarse que se divide en un número infinito de ciclos de Carnot, de los cuales una parte tampoco será reversible.

Como quiera que el rendimiento del ciclo de Carnot irreversible  $\eta_{ir}$  no puede ser mayor que el del ciclo reversible, la fórmula (11) será cierta para cualquier transformación cerrada irreversible directa.

El segundo principio de la Termodinámica afirma que es imposible toda transformación cuyo único efecto sea el de convertir en trabajo la cantidad de calor tomada de un foco determinado. Ahora veremos que el proceso que acompaña a la obtención de trabajo, a expensas del calor absorbido, puede ser la transmisión de calor de un cuerpo caliente a otro más frío.

Por las fórmulas (6) y (7) tenemos, que si el cuerpo que realiza un ciclo de Carnot reversible efectúa un trabajo  $A = \eta Q_1$  y recibe del foco caliente una cantidad de calor  $Q_1$ , tiene que ceder al foco frío una cantidad de calor

$$Q_2 = (1 - \eta) Q_1,$$

donde  $\eta$  es el rendimiento determinado por la fórmula (5).

Poniendo en esta correlación el valor de  $\eta$  según la expresión (5), obtenemos

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1} Q_1, \quad (12)$$

donde  $T_1$  es la temperatura del foco caliente (o cuerpo del que se toma calor) y  $T_2$  es la temperatura del foco frío (o cuerpo al que se cede calor).

Cualquier otra transformación que se realice entre estos mismos focos caliente y frío (cuyo rendimiento no puede ser mayor que el del ciclo de Carnot reversible) producirá el mismo trabajo  $A$  (a costa de una cantidad de calor equivalente tomada del foco caliente) siempre que transporte del foco caliente al frío una cantidad de calor que no sea menor que (12).

De esta forma, *el estudio del ciclo de Carnot reversible nos proporciona un criterio cuantitativo que permite establecer la cantidad de calor mínima  $Q_2$ , que hay que transportar del cuerpo caliente al frío, cualquiera que sea el ciclo de funcionamiento, para obtener la cantidad de trabajo dada  $A$ , a expensas de la cantidad de calor equivalente  $Q_1$  —  $Q_2$  tomada del cuerpo caliente.*

Detengámonos también en otra consecuencia importante del examen del ciclo de Carnot. En el § 44 indicamos que la escala de temperaturas es una cosa arbitraria, puesto que, como empírica que es, depende de la substancia termométrica que se utilice. Únicamente las deducciones sacadas de la teoría cinética de los gases permitieron establecer la relación existente entre la temperatura y la energía cinética del movimiento de las moléculas, que es general para todas las substancias. El estudio del ciclo de Carnot permite también, como señaló Kelvin, establecer una escala de temperaturas independiente de las propiedades de la substancia termométrica que se elija. El procedimiento para establecer esta escala, llamada también *escala termodinámica de temperaturas*, es el siguiente

te: por la fórmula (12) tenemos que

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

En esta igualdad vemos, que la relación entre las temperaturas  $T_1/T_2$  puede medirse por medio de la razón que existe entre los calores  $Q_1/Q_2$ , donde  $Q_1$  es el calor que absorbe la sustancia del foco calorífico durante el ciclo de Carnot reversible, y  $Q_2$  es el calor que dicha sustancia cede al foco frío. Como vimos anteriormente, el rendimiento  $\eta$  del ciclo de Carnot no depende de las propiedades de la sustancia que recorre el ciclo. De donde, la relación  $Q_1/Q_2$  tampoco dependerá de dicha sustancia y, por consiguiente, puede servir para establecer la escala de temperaturas, independientemente de la sustancia termométrica que se tome.

La escala termodinámica de temperaturas coincide con la escala absoluta determinada por el termómetro de gas perfecto.

§ 74. Ciclos técnicos. En el § 73 demostramos que el rendimiento máximo posible es el que proporciona el ciclo de Carnot reversible, para el que

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

donde  $T_1$  es la temperatura del foco caliente y  $T_2$  la del foco frío.

No obstante, este ciclo es imposible de realizar; las aproximaciones al ciclo de Carnot pueden conseguirse únicamente en procesos que se realizan muy

despacio y que, desde el punto de vista técnico, no tienen aplicación. Los ciclos que se utilizan en las máquinas térmicas de aplicación técnica son irreversibles y, en realidad, no son cerrados, puesto que la sustancia que los realiza (vapor o mezcla quemada) se arroja al exterior después de terminar el ciclo. Sin embargo, la ciencia tiende a crear ciclos cuyo rendimiento se aproxime lo más posible al del ciclo de Carnot. Examinemos algunos de los ciclos técnicos más utilizados.

1. Ciclo de funcionamiento de una máquina de vapor a pistón, ideal. Este ciclo se reduce a lo siguiente (fig. 178):

a) el vapor de la caldera comienza a llegar al cilindro; la presión en éste se eleva desde el valor  $p_0$  (correspondiente a la presión del vapor en el condensador) hasta el valor  $p_1$  (correspondiente a la presión del vapor en la caldera);

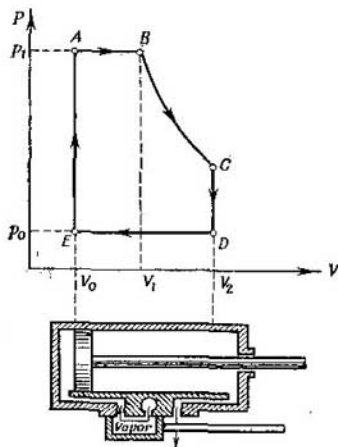


Fig. 178. Ciclo de una máquina de vapor a pistón.

todo este proceso puede considerarse que se realiza a volumen constante  $V_0$  (línea EA);

b) a medida que el vapor va entrando en el cilindro, el pistón se desplaza de izquierda a derecha y, por consiguiente, el volumen aumenta, a una presión constante  $p_1$ , desde  $V_0$  hasta  $V_1$  (línea AB);

c) el pistón sigue desplazándose hacia la derecha pero cesa la entrada de vapor en el cilindro y, como resultado, tiene lugar una expansión adiabática del vapor desde el volumen  $V_1$  hasta el volumen  $V_2$  (línea  $BC$ );

d) el pistón llega a su posición extrema derecha, el distribuidor abre la lumbrera de salida del vapor y éste pasa al condensador; se produce una rápida caída de la presión hasta el valor  $p_0$  (prácticamente a volumen constante  $V_2$ ; línea  $CD$ );

e) el pistón se mueve en sentido contrario, empujando a los restos de vapor con una presión constante  $p_0$ , y el volumen de éstos disminuye desde  $V_2$  a  $V_0$ .

Determinemos el trabajo total que realiza esta máquina de vapor durante un ciclo. El trabajo correspondiente a las ramas  $EA$  y  $CD$  del diagrama es igual

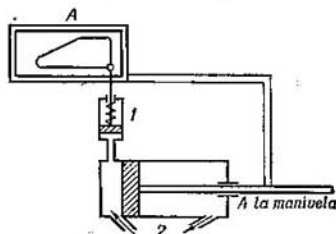


Fig. 179. Esquema de un indicador.

a cero, por lo tanto, el trabajo total estará integrado por los siguientes trabajos parciales:

- 1) por el trabajo  $A_1$  de la expansión isobárica  $AB$

$$A_1 = p_1 (V_1 - V_0);$$

- 2) por el trabajo  $A_2$  de la expansión adiabática  $BC$

$$A_2 = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right];$$

- 3) por el trabajo  $A_3$  de la compresión isobárica  $DE$

$$A_3 = -p_0 (V_2 - V_0);$$

de donde el trabajo total será:

$$A = p_1 (V_1 - V_0) - p_0 (V_2 - V_0) + \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

El ciclo real de las máquinas de vapor a pistón se diferencia algo del que acabamos de estudiar. Para trazar el diagrama del ciclo de las máquinas de vapor reales se emplea un aparato llamado *indicador*.

El esquema de este aparato está representado en la fig. 179. El desplazamiento de su pasador portapluma es proporcional a la presión del vapor en el cilindro. La hoja de papel  $A$ , sobre la que se dibuja la curva, se mueve junto con el pistón; de esta forma se consigue que su desplazamiento sea proporcional al volumen que ocupa el vapor. La curva que se obtiene con este aparato recibe el nombre de *diagrama del indicador*. El trabajo que realiza la máquina durante un desplazamiento del pistón está representado por el área comprendida dentro de la curva del diagrama.

En la fig. 180 se ofrece una comparación de las curvas 1, del ciclo teórico, y 2, del diagrama del ciclo de una máquina real obtenido con el indicador. Como puede verse, la curva proporcionada por el indicador está comprendida total-

mente dentro de la del ciclo teórico. Por lo tanto, el trabajo que realiza la máquina real es menor también que el teórico. Además, en toda máquina de vapor real existe toda una serie de pérdidas de calor, en el hogar y en otros puntos de la misma. Esto hace que el rendimiento de las máquinas de vapor no sea elevado. Las mejores máquinas de vapor consumen cerca de 0,5 kg de carbón por CV hora. Como el poder calorífico del carbon es de 7000 kcal por kg, resulta que estas

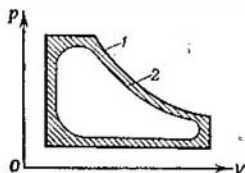


Fig. 180. Comparación del ciclo teórico de una máquina de vapor con su diagrama del indicador.

máquinas consumen por cada CV hora una energía igual a  $0,5 \cdot 7000 \times 427$  kgm y realizan un trabajo  $A = 75 \cdot 60 \cdot 60$  kgm, de donde su rendimiento será:

$$\eta' = \frac{75 \cdot 60 \cdot 60}{0,5 \cdot 7000 \cdot 427} = 0,18.$$

Expresándolo en tantos por ciento, tenemos que  $\eta' = 18\%$ .

La temperatura de la caldera en estas máquinas es de cerca de  $200^\circ \text{C}$ , mientras que la del condensador es aproximadamente igual a  $30^\circ \text{C}$ . Si entre estas dos temperaturas se realizara un ciclo de Carnot reversible, tendría un rendimiento

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{170}{473} \cong 0,36,$$

o expresado en tantos por ciento,  $\eta = 36\%$ . La comparación de los rendimientos  $\eta'$  y  $\eta$  muestra que en las máquinas de vapor a pistón reales solamente se utiliza la mitad, aproximadamente, del límite teórico de aprovechamiento de la energía producida al quemarse el combustible. Una de las causas de que el rendimiento de las máquinas de vapor a pistón sea tan pequeño es que su ciclo de

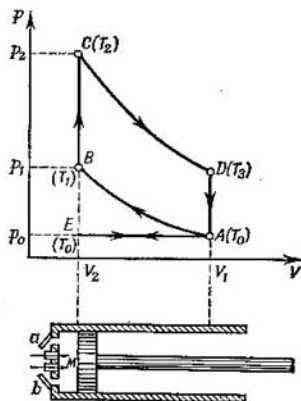


Fig. 181. Ciclo de funcionamiento de un motor de combustión interna.

funcionamiento se diferencia del ciclo reversible ideal por tener pérdidas perniciosas. Estas últimas pueden disminuirse perfeccionando las máquinas.

En las turbinas de vapor se consigue un rendimiento del 20% e incluso algo mayor.

2. Ciclo del motor de combustión interna de cuatro tiempos. Este ciclo consta de los siguientes procesos (fig. 181):



a) la primera carrera del émbolo, de izquierda a derecha (primer tiempo), durante la cual el combustible (vapores de gasolina mezclados con aire) es aspirado y entra por la válvula *a*. Esta aspiración puede considerarse que, aproximadamente, se realiza a una presión constante  $p_0$ , igual a la presión atmosférica; durante este tiempo el volumen aumenta desde  $V_2$  hasta  $V_1$  (rama *EA* de la curva);

b) la segunda carrera (segundo tiempo; rama *AB*), durante la cual el émbolo, desplazándose hacia la izquierda, comprime adiabáticamente la mezcla aspirada en el primer tiempo, haciendo que su volumen disminuya desde  $V_1$ , hasta  $V_2$ , al mismo tiempo que su temperatura se eleva desde  $T_0$  hasta  $T_1$  y su presión desde  $p_0$  hasta  $p_1$ ;

c) la explosión de la mezcla comprimida, provocada por una chispa eléctrica que salta entre los electrodos de la bujía *M*, da lugar al comienzo del tercer tiempo. Al comenzar este tiempo se produce un aumento casi instantáneo de la presión (sin que varíe el volumen; véase la rama *BC* de la curva), hasta el valor  $p_2$ , y de la temperatura, hasta  $T_2$ , a expensas del calor que produce la explosión. Después el émbolo se desplaza de izquierda a derecha y tiene lugar una expansión del gas, aproximadamente adiabática, hasta que éste ocupa el volumen  $V_3$ ; esta expansión va acompañada de un descenso de temperatura desde  $T_2$  hasta  $T_3$  (rama *CD*). Cuando el émbolo llega a su posición extrema derecha, correspondiente al punto *D*, se abre la válvula de escape *b* y la presión desciende a volumen constante  $V_1$  hasta el valor  $p_0$  (rama *DA*); la temperatura también desciende hasta el valor  $T_0$ ;

d) el cuarto y último tiempo, durante el cual el émbolo se desplaza hacia la izquierda y empuja los gases quemados expulsándolos a través de la válvula de escape *b* (rama *AE*).

Calculemos el trabajo total realizado durante este ciclo. Los trabajos realizados durante los tiempos primero y último son iguales entre sí y de signo contrario, cosa que se desprende del hecho de que estos dos tiempos se representen por una misma línea recta *AE*, recorrida en sentidos opuestos. Durante los procesos isocoros (en que el volumen no varía) *BC* y *AD*, el trabajo es igual a cero. De esta forma, el trabajo que se realiza durante el ciclo es la suma de los producidos al recorrer las ramas *AB* y *CD* de la curva. Durante la compresión adiabática *AB* se efectúa un trabajo

$$A_1 = \frac{RT_0}{\gamma - 1} \cdot \frac{m}{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right],$$

donde *m* es la masa del gas que se encuentra en el cilindro y  $\mu$ , su peso molecular.

Durante la expansión adiabática *CD* se realiza el trabajo

$$A_2 = -\frac{RT_3}{\gamma - 1} \cdot \frac{m}{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right],$$

de donde el trabajo total será

$$A = A_1 + A_2 = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \frac{m}{\mu} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] (T_0 - T_3). \quad (1)$$

En los motores reales, ni la compresión *AB* ni la expansión *CD* son adiabáticas perfectas. En el caso concreto de una transformación politrópica, en la expresión (1) deberá entenderse por  $\gamma$ , no la razón de los calores específicos  $C_p/C_v$ , sino el exponente politrópico, el cual, como dijimos en el § 70, es menor que la relación  $C_p/C_v$ .

La expresión (1) puede transformarse. Por la fórmula (5) del § 70, tenemos que

$$\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_0}, \quad (2)$$

y además

$$\frac{R}{\gamma-1} = C_V.$$

Utilizando estas correlaciones podemos escribir (1) de la forma siguiente:

$$A = -\frac{m}{\mu} C_V \left(1 - \frac{T_2}{T_3}\right) (T_0 - T_3),$$

de donde basándonos en la relación

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_0} \text{ obtenemos que } A = \frac{m}{\mu} C_V \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) (T_2 - T_3). \quad (3)$$

Determinemos ahora el rendimiento del ciclo. La cantidad de calor  $Q_1$  que se desprende al quemarse el combustible dentro del cilindro (rama  $BC$  de la curva) es igual a

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1). \quad (4)$$

Partiendo de (3) y (4) hallamos el rendimiento

$$\eta' = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}.$$

Hay que advertir que la temperatura máxima que se alcanza en el ciclo es igual a  $T_2$ , mientras que la mínima es  $T_0$ ; el ciclo de Carnot que se efectuara entre estas mismas temperaturas,  $T_0$  y  $T_2$ , tendría un rendimiento

$$\eta = \frac{T_2 - T_0}{T_2}; \text{ y como } T_0 < T_3, \text{ tendremos que } \eta' < \eta,$$

es decir, que el rendimiento del motor de combustión interna que hemos estudiado es menor que el del ciclo de Carnot, lo que era de esperar teniendo en cuenta los razonamientos que aportamos en el § 73.

Haciendo uso de la correlación (2), la fórmula del rendimiento puede expresarse de la forma siguiente:

$$\eta' = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}.$$

La magnitud  $V_1/V_2$  se llama «razón de compresión». Por consiguiente, el rendimiento del ciclo está determinado totalmente por la «razón de compresión» y por el exponente politrópico  $\gamma$ .

La expresión (3) del trabajo total realizado durante el ciclo, fue obtenida estudiando los trabajos efectuados en sus distintas ramas. Pero a este mismo resultado puede llegarse partiendo del principio de la conservación de la energía. El trabajo  $A$  puede expresarse como

$$A = Q_1 - Q_2,$$

donde  $Q_1$  es la cantidad de calor producida durante la explosión de la mezcla combustible y  $Q_2$  la cantidad de calor cedida.

La cantidad de calor  $Q_1$  se expresa por la fórmula (4). La cantidad de calor  $Q_2$  se cede durante el enfriamiento isocoro representado por la rama  $DA$  de la curva, de donde

$$Q_2 = \frac{m}{\mu} C_V (T_3 - T_0).$$

Utilizando estas expresiones de  $Q_1$  y  $Q_2$ , hallamos

$$A = Q_1 - Q_2 = \frac{m}{\mu} C_V [(T_2 - T_1) - (T_3 - T_0)],$$

que, evidentemente, coincide con (3).

Los motores de cuatro tiempos que funcionan siguiendo el ciclo indicado se emplean mucho; los motores de gasolina para los automóviles son de este tipo. Generalmente, sobre un mismo árbol actúan varios cilindros (cuatro o más). La fase activa de cada uno de estos cilindros se adelanta, con respecto a la del cilindro siguiente, en una misma fracción de período, con lo que se consigue que la marcha del motor sea suave.

**3. Ciclo del motor Diesel de cuatro tiempos.** El motor Diesel funciona, hasta cierto punto, de forma semejante al motor de gasolina de cuatro tiempos que acabamos de examinar. La principal diferencia que hay entre ellos consiste en que, en el motor Diesel, se emplea un grado de compresión bastante más elevado (que alcanza 30-35 atm o más). Como esta compresión se efectúa, aproximadamente, por vía adiabática, durante ella se produce una gran elevación de la temperatura. Este aumento de la temperatura es suficiente para inflamar la mezcla combustible sin necesidad de chispa eléctrica. La mezcla combustible

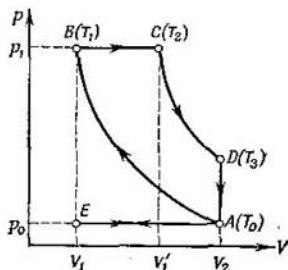


Fig. 182. Ciclo de funcionamiento de un motor Diesel.

se inyecta paulatinamente en el cilindro al finalizar la compresión, lo que da lugar a que su combustión sea relativamente lenta y la primera parte de la carrera de expansión se verifique a presión casi constante. Estas peculiaridades del motor Diesel hacen que su rendimiento sea mayor que el de los motores de cuatro tiempos con encendido por chispa. Además, este motor es más económico, puesto que funciona con combustibles más pesados (petróleo).

El ciclo del motor Diesel se compone de los siguientes tiempos:

a) primer tiempo, durante el cual el pistón, al desplazarse, hace que el aire atmosférico penetre en el cilindro (carrera de admisión). Este proceso se desarrolla a presión constante, igual a la atmosférica  $p_0$  (línea EA, fig. 182);

b) segundo tiempo, durante el cual el pistón comprime adiabáticamente el aire aspirado en el tiempo anterior (línea AB) hasta una presión  $p_1$ , dando lugar a que la temperatura se eleve desde  $T_0$  hasta otra, considerablemente mayor,  $T_1$ ;

c) tercer tiempo, a cuyo comienzo se inyecta el combustible en el cilindro; este combustible se inflama en el aire caliente y se quema, con lo cual hace que el pistón se desplace a presión constante  $p_1$ ; en estas condiciones se eleva la temperatura, a expensas de la combustión, desde  $T_1$  hasta  $T_2$  (línea BC). Después, la mezcla formada por los gases de la combustión y el aire se expande por vía adiabática (línea CD). Al finalizar el tercer tiempo (punto D) se abre la válvula de escape y la presión que hay dentro del cilindro descende, a volumen constante  $V_2$ , hasta igualarse con la atmosférica  $p_0$  (línea DA);

d) cuarto y último tiempo, durante el cual la mezcla de los gases de la combustión se barre del cilindro (línea AE).

Para determinar el trabajo total  $A$  que se realiza durante el ciclo Diesel, emplearemos el principio de la conservación de la energía:

$$A = Q_1 - Q_2,$$

donde  $Q_1$  es el calor que se desprende al quemarse la mezcla, y  $Q_2$ , el calor que se cede al espacio circundante.

Como según las condiciones dadas la combustión tiene lugar a presión constante, tendremos que

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} C_p (T_2 - T_1).$$

La transformación relacionada con la cesión de calor (línea  $DA$ ) se cumple por vía isocora, de donde

$$Q_2 = \frac{m}{\mu} C_v (T_3 - T_0).$$

Partiendo de estas expresiones de  $Q_1$  y  $Q_2$ , obtenemos

$$A = \frac{m}{\mu} C_v [\gamma (T_2 - T_1) - (T_3 - T_0)].$$

El rendimiento del ciclo Diesel es igual a

$$\eta_D = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_3 - T_0}{T_2 - T_1}.$$

Empleando las ecuaciones de las adiabáticas y de las isobaras, podemos dar a la expresión anterior la forma siguiente:

$$\eta_D = 1 - \frac{\left(\frac{V'_1}{V_1}\right)^\gamma - 1}{\gamma \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \cdot \left(\frac{V'_1}{V_1} - 1\right)},$$

donde  $V'_1$  es el volumen correspondiente al punto  $C$  (fig. 182). De esta forma, el rendimiento del ciclo Diesel se determina por los valores de las dos razones de compresión,  $V_2/V_1$  y  $V'_1/V_1$ , y por el exponente politrópico  $\gamma$ .

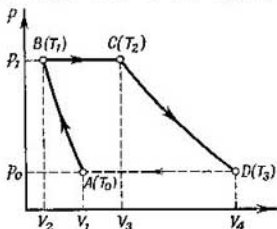


Fig. 183. Ciclo de funcionamiento de un motor pulsorreactor.

El rendimiento de los motores Diesel llega a alcanzar un 35%.

**4. Ciclo del motor pulsorreactor.** En el § 41 dimos el esquema del motor pulsorreactor. El funcionamiento de este motor también puede equipararse a un ciclo determinado (fig. 183). El aire que entra por el difusor  $A$  (véase la fig. 100, del § 41), pasa de la parte delantera, que es más estrecha, a otra más ancha, con lo cual disminuye su velocidad. Al ocurrir esto, de acuerdo con la

ecuación de Bernoulli (§ 40), la presión del aire aumenta desde su valor inicial  $p_0$  hasta un cierto valor final  $p_1$ . Así se produce la compresión del aire representada en la fig. 183 por la adiabática (o más exactamente, politrópica)  $AB$ . En la cámara de combustión la mezcla activa se calienta a presión constante  $p_1$  (línea  $BC$ ), adquiriendo una cantidad de calor  $Q_1$ ; la temperatura de esta mezcla se eleva desde  $T_1$  hasta  $T_2$ , y su volumen aumenta de  $V_2$  a  $V_3$ . En la tobera  $C$  continúa la expansión adiabática y los gases son lanzados al exterior a mayor velocidad, lo que origina una fuerza de reacción. Prácticamente este ciclo no se cierra, pero el esquema puede considerarse cerrado, suponiendo que la substancia que transporta el calor (el aire) vuelve a comprimirse hasta ocupar el volumen  $V_1$ , a la presión constante  $p_0$  (segmento  $DA$ ), cediendo al foco frío una cantidad de calor  $Q_2$ . El rendimiento de este ciclo será:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Tanto la combustión como el enfriamiento de la mezcla se realizan a presión constante, de donde tendremos que

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} C_p (T_2 - T_1), \quad Q_2 = \frac{m}{\mu} C_p (T_3 - T_0), \quad \text{de donde}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_3 - T_0}{T_2 - T_1}.$$

De las ecuaciones de las adiabáticas  $AB$  y  $CD$ , tenemos:

$$\frac{T_1}{T_0} = \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}; \quad \frac{T_2}{T_3} = \left( \frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}; \quad \text{de donde}$$

$$\frac{T_3}{T_0} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Empleando estas correlaciones entre las temperaturas podemos expresar el rendimiento de la forma siguiente:

$$\eta = 1 - \frac{T_3 - T_0}{T_2 - T_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1}.$$

Es decir, las temperaturas intermedias  $T_3$  y  $T_2$  no representan ningún papel y el rendimiento depende exclusivamente de los valores que tengan las temperaturas  $T_0$  y  $T_1$ .

La relación entre las temperaturas  $T_0/T_1$  puede sustituirse por la razón de los volúmenes  $V_1/V_2$ , partiendo de la ecuación de la adiabática  $AB$ :

$$\frac{T_1}{T_0} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \quad \text{de donde } \eta = 1 - \frac{1}{\left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}}.$$

Esta última expresión nos muestra que el rendimiento del motor pulso-reactor depende únicamente de la razón de compresión  $V_1/V_2$  y del exponente politrópico  $\gamma$ . Como la razón de compresión de los reactores construidos según este esquema no es muy grande, su rendimiento es pequeño.

§ 75. Transformaciones reversibles e irreversibles. Hemos llamado reversibles a aquellas transformaciones que pueden efectuarse en ambos sentidos, de modo, que si la transformación se cumple primero

en un sentido y luego en el contrario, el sistema deberá volver a su estado inicial *sin que en los cuerpos que lo rodean ocurran variaciones algunas*.

He aquí un ejemplo de transformación reversible. Sea una bola pesada y perfectamente elástica, que se encuentra sujeta en el punto

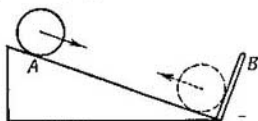


Fig. 184. Descenso reversible de una bola perfectamente elástica.

A (fig. 184) de un plano inclinado. En el extremo inferior del plano inclinado hay una pared fija B, perpendicular a él, y también perfectamente elástica. Si soltamos la bola, bajará rodando por el plano inclinado, chocará con la pared B, rebotará elásticamente en ella

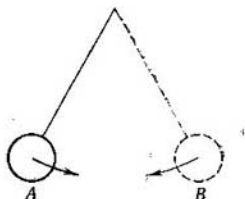


Fig. 185. Balanceo reversible de un péndulo.

y volverá a subir por el plano hasta llegar al punto A. En este ejemplo, la transformación correspondiente al descenso de la bola fue totalmente reversible y la bola volvió a ocupar el punto A, sin que los cuerpos circundantes experimentaran ninguna variación.

También puede servir de ejemplo de transformación reversible el movimiento de un péndulo que oscila sin rozamiento: el camino recorrido por el péndulo durante el primer semiperíodo, desde el punto A hasta el punto B (fig. 185) es el mismo que, en sentido contrario, recorre durante el segundo semiperíodo, y el péndulo vuelve al punto A sin que los cuerpos que lo rodean sufran ninguna variación. En general, puede decirse que todas aquellas transformaciones puramente mecánicas que se realizan sin rozamiento y sin que se produzcan choques inelásticos, son reversibles.

Tomando como ejemplo el ciclo ideal de Carnot vimos, que cierta cantidad de calor  $Q_1 - Q_2$  puede transformarse reversiblemente en un trabajo A, aunque esta transformación sea solamente un eslabón de otra transformación más compleja, puesto que va acompañada del paso de la cantidad de calor  $Q_2$  desde el foco caliente hasta el frío. Utilizando este mismo ciclo de Carnot reversible en una máquina frigorífica, podemos recuperar la cantidad de calor  $Q_1 - Q_2$ ,

a expensas del trabajo  $A$ , y volver a transportar la cantidad de calor  $Q_2$  desde el foco frío al caliente. Pero subrayamos, que esto únicamente es posible *cuando las variables están en equilibrio en todo momento*, es decir, *cuando el ciclo de Carnot se realiza infinitamente despacio, lo que prácticamente es irrealizable*. Pero toda transformación real de trabajo en calor es irreversible, puesto que dicho proceso puede cumplirse de por sí, es decir, sin que se produzca otro proceso, mientras que la transformación del calor en trabajo siempre va acompañada de algún otro proceso.

Se dice que *una transformación es irreversible cuando su inversa se puede efectuar únicamente como uno de los eslabones de otro proceso más complejo*.

Por consiguiente, en los procesos irreversibles tiene gran importancia el sentido en que se efectúan. En uno, que llamaremos «positivo», se producen «de por sí», es decir, de manera que pueden ser la única transformación que se cumple en un sistema cerrado, mientras que en el sentido opuesto, que llamaremos «negativo», pueden realizarse exclusivamente cuando van acompañados de otro proceso «positivo» cualquiera. De esta forma, el trabajo se transforma en calor «de por sí» en todas partes y constantemente. En todos aquellos procesos en que toman parte las fuerzas de rozamiento o tienen lugar acciones inelásticas entre diferentes cuerpos, se produce calor a expensas del trabajo realizado. Pero la transformación del calor en trabajo se observa únicamente como parte de otro proceso más complejo. Cuando se realiza un ciclo de Carnot u otro cualquiera semejante, la transformación del calor en trabajo va acompañada de un proceso «positivo» de transporte de calor desde un foco caliente hasta otro más frío.

El transporte de calor de un cuerpo caliente a otro frío (fenómeno de la conductividad térmica) es también un proceso irreversible. Este proceso, que tiende a igualar las temperaturas de los cuerpos, también se realiza «de por sí», es decir, puede ser el proceso único que se efectúe en un sistema cerrado. Pero el proceso «negativo», es decir, el de transporte de calor de un cuerpo más frío a otro más caliente, no se realiza «de por sí». Cuando valiéndonos de una máquina frigorífica transportamos calor de un cuerpo más frío a otro más caliente, este proceso se realiza paralelamente a otro «positivo», que consiste en el gasto de un trabajo  $A$ , el cual se transforma en la cantidad de calor  $\eta Q_1$  que se cede al foco caliente.

Como un ejemplo más de proceso irreversible podemos citar el de la expansión de un gas en el vacío. Figurémonos un recipiente que, por medio de un tabique  $C$ , está dividido en dos partes iguales  $A$  y  $B$  (fig. 186). Supongamos que la parte  $A$  está llena de gas y que en la  $B$  se ha hecho el vacío. Si quitamos el tabique  $C$ , el gas se expandirá inmediatamente «de por sí», llenará la parte  $B$  y se distribuirá homogéneamente por todo el recipiente. Para volverlo a com-

primir en la parte *A* no hay más remedio que realizar un trabajo a expensas de las fuerzas exteriores. Como consecuencia de este trabajo el gas se calienta, es decir, el proceso «negativo» de la compresión irá acompañado del proceso «positivo» de la transformación del trabajo en calor.

El proceso «positivo» de la expansión del gas puede ser el mismo que acompaña a la transformación del calor en trabajo. Así, cuando el gas se expande isotérmicamente, toda la cantidad de calor  $Q$ , que se comunica a dicho gas desde el exterior, se transforma en el

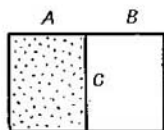


Fig. 186. Distribución del gas entre las dos mitades del recipiente.

trabajo *A*; en este caso no se produce ningún transporte de calor del cuerpo más caliente al más frío, pero se realiza una expansión irreversible («positiva») del gas. Es decir, que todo proceso «negativo» se compensa necesariamente con un proceso «positivo» cualquiera.

§ 76. Esencia estadística del segundo principio de la Termodinámica. Ahora nos planteamos la pregunta siguiente: ¿cómo es posible conciliar la irreversibilidad de las transformaciones reales con la teoría cinético-molecular de la substancia, según la cual, todas las transformaciones son consecuencia del movimiento mecánico (y, por consiguiente, reversible) de las moléculas?

De acuerdo con la teoría cinética todo gas es un conjunto de moléculas que se mueven desordenadamente y que experimentan choques elásticos entre sí y con las paredes.

El movimiento de cada una de estas moléculas, tomado aisladamente, es reversible. Cabe, pues, preguntarse, ¿por qué es irreversible entonces el movimiento del conjunto de las moléculas?

La respuesta a esta pregunta se basa en el concepto de la probabilidad de los fenómenos aislados y en el cálculo estadístico de los estados más probables.

Para formarnos una idea del concepto de probabilidad, examinaremos el ejemplo más sencillo, es decir, el de un dado. Sea un dado cúbico regular y homogéneo, en cuyas caras estén marcadas las cifras del 1 al 6. El echar el dado representa de por sí un proceso complejo. Como quiera que las condiciones en que se echa son irregulares, la obtención de una cifra u otra es un fenómeno *casual*. Sin embargo si el dado se echa un número suficientemente grande de veces, cada una de las cifras saldrá, aproximadamente, igual número de veces.



Supongamos que el número de jugadas ha sido  $N$  y que una cualquiera de las cifras ha salido  $m$  veces; entonces, la relación  $m/N$ , siempre que el número de jugadas  $N$  sea grande, tenderá a un valor determinado (en nuestro caso  $1/6$ ). En el límite esta relación  $m/N$ , cuando  $N \rightarrow \infty$ , determina la probabilidad  $p$  de que salga la cifra dada:

$$p = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{m}{N}. \quad (1)$$

Este concepto de la probabilidad puede generalizarse refiriéndolo a cualquier suceso, considerando que si se realizan  $N$  ensayos y el número de casos favorables en que se manifiesta este suceso es igual a  $m$ , la probabilidad  $p$  del mismo también puede expresarse por la igualdad (1).

La probabilidad expresa objetivamente de por sí cierta propiedad real de un fenómeno dado: nos da la característica numérica del grado de posibilidades de que ocurra un suceso determinado en unas condiciones de ensayo también determinadas, las cuales pueden repetirse un número ilimitado de veces. Pero hay que tener presente que, cuando el número de ensayos es limitado, aunque sea grande, el resultado de los mismos *no puede predecirse exacta, sino sólo aproximadamente*, aunque el grado de aproximación aumentará a medida que aumente el número de sucesos.

Los valores de las probabilidades permiten determinar el valor medio de diversas magnitudes, cuando se realizan numerosos ensayos. Supongamos, por ejemplo, que al echar el dado queremos hallar el valor medio de las cifras que salen. Si después de  $N$  tiradas la cifra  $n_1$  sale  $m_1$  veces, la cifra  $n_2$  sale  $m_2$  veces, etc., tendremos que el valor medio de las cifras que han salido será igual a:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i m_i}{N},$$

donde  $k$  es el número de cifras diferentes que tiene el dado (en nuestro caso  $k = 6$ ).

Cuando  $N \rightarrow \infty$ , por definición,  $m_i/N \rightarrow p_i$ , donde  $p_i$  es la probabilidad de que salga la cifra  $n_i$ . De esta forma, cuando el número de tiradas es muy grande, el valor medio de las cifras tiende a

$$\bar{n}_\infty = \sum_{i=1}^k p_i n_i.$$

En el caso que examinamos todos los

$$p_i = 1/6 \text{ y } \bar{n}_\infty = \frac{1+2+3+4+5+6}{6} = 3,5.$$

Vemos, pues, que esta manera de calcular el valor medio tiene un carácter estadístico.

Como indicábamos en el § 66, las magnitudes macroscópicas que caracterizan la substancia tienen carácter de valores medios, obtenidos al promediarse la acción desordenada de todas las moléculas. De hecho no podemos determinar el movimiento de cada una de las moléculas, que en este sentido es casual. No obstante, como su número es enorme, los valores medios carecen de elementos casuales y toman, para las condiciones dadas, valores determinados. Supongamos que se observa una serie de diversos estados macroscópicos de un gas. Cada uno de ellos se presenta, no como consecuencia de un estado determinado del movimiento de las moléculas, sino de muchos. Es evidente que el estado macroscópico que resulte del mayor número de posibles estados del movimiento de las distintas moléculas se producirá con más frecuencia, es decir, será más probable. Para que esto quede más claro, volvamos al ejemplo del gas distribuido entre las dos mitades de un recipiente.

Supongamos primeramente que el gas consta sólo de cuatro moléculas y que todas ellas se encuentran en la parte *A* del recipiente (fig. 186); en la parte *B* del recipiente se ha hecho el vacío. Quitemos el tabique *C*. Al ocurrir esto, algunas moléculas, al moverse desordenadamente, penetrarán en la parte *B* del recipiente, lo que equivale a decir que el gas se ha expandido. Posteriormente las cuatro moléculas comenzarán a moverse por todo el recipiente, lo que no implica la necesidad de que estas moléculas se distribuyan de tal forma, que en cada una de las mitades de aquél haya dos moléculas. El propio carácter desordenado de su movimiento puede originar distribuciones en las cuales, en una de las partes se encuentren tres moléculas, mientras que en la otra no haya más que una. Puede ocurrir también que, casualmente, las cuatro moléculas vuelvan a trasladarse a la parte *A* del recipiente; si en este momento cerramos el tabique *C*, todo el gas resultará concentrado en esta parte. De esta forma vemos que, cuando el gas tiene sólo cuatro moléculas, es posible que éste, después de expansionarse al principio, vuelva después a comprimirse de por sí. Por lo tanto, el proceso de la expansión del gas resulta reversible.

Sin embargo, este estado en que gracias a su movimiento desordenado todas las moléculas se encuentran en una mitad del recipiente es menos probable que aquellos en los cuales hay cierta cantidad de moléculas en ambas partes. Designemos las cuatro moléculas que estudiamos con las letras *a*, *b*, *c*, *d*, respectivamente. Veremos que son posibles las siguientes 16 distribuciones diferentes entre las dos mitades del recipiente (véase la tabla).

Como el movimiento de las moléculas es desordenado, cualquiera de estos estados puede presentarse con igual frecuencia. Vemos, pues, que el número de casos en que hay moléculas en las dos mitades

es igual a 14, mientras que el número de casos en que una de las mitades se encuentra vacía es igual a 2. Por consiguiente, la distribución según la cual todas las moléculas vuelven a hallarse en la parte A se presenta con una frecuencia 16 veces menor que las demás distribuciones; su probabilidad es igual a 1/16. No obstante, como la velocidad de las moléculas es muy grande, estos estados se suceden entre sí muy de prisa y, evidentemente, no habrá que esperar mucho para que el gas expansionado vuelva a comprimirse «de por sí». Pero esto puede ocurrir solamente cuando el número de moléculas es muy pequeño.

Puede demostrarse, que el número total de las distribuciones posibles de  $n$  moléculas entre las dos mitades de un recipiente es igual a  $z = 2^n$ . De este número total solamente una de las distribuciones corresponde al caso en que todas las moléculas se encuentran en la mitad A y no hay ni una sola en la mitad B. Pero en la práctica se opera siempre con un enorme número de moléculas  $n$ . Si suponemos que la mitad A del recipiente tiene una capacidad igual a 1 cm<sup>3</sup> y que el gas se encuentra en condiciones normales, tendremos que  $n = 3 \times 10^{19}$  y, por lo tanto, el número de distribuciones posibles será  $z = 2^{30\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000}$ , y tan sólo uno de estos  $z$  estados corresponde al caso en que todo el gas vuelve de por sí a concentrarse en la parte A del recipiente. La probabilidad de este acontecimiento es tan insignificante que, prácticamente, puede considerarse imposible. De esta forma llegamos a un deducción muy importante: la de que la irreversibilidad de la expansión del gas en el vacío tiene carácter estadístico, es decir, que el proceso «negativo» de la compresión espontánea del gas es muy poco probable.

Este resultado puede generalizarse de la siguiente forma: *es irreversible todo aquel proceso cuyo contrario es poco probable*. El caso en que un proceso contrario al «positivo» se realice como transformación única, en un sistema cerrado, no es imposible en principio. Pero prácticamente no se observa, debido a que la probabilidad de que ocurra es extraordinariamente pequeña. *Todas las transformaciones que tienen lugar en un sistema cerrado se cumplen en el sen-*

	Mitad del recipiente		Número de estados
	A	B	
		0 abcd	abcd 0
Distribución de las moléculas	a	bcd	} 8
	b	acd	
	c	abd	
	d	abc	
	bcd	a	
	acd	b	
	abd	c	
	abc	d	
	ab	cd	} 6
	ac	bd	
	ad	bc	
	bc	ad	
	bd	ac	
	cd	ab	
Total . . . . .			16

tido en que aumenta la probabilidad del estado de dicho sistema.

Todo lo dicho se refiere también al caso en que se cede a un cuerpo cierta cantidad de calor a expensas del trabajo realizado. Este proceso representa la transformación del movimiento macroscópico del cuerpo, realizado bajo la influencia de fuerzas exteriores, en un movimiento desordenado de moléculas. Por consiguiente, este proceso se reduce a la transformación de un *movimiento ordenado en otro desordenado*, es decir, se trata de una transformación probable.

Por el contrario, la obtención de trabajo a expensas de una cantidad de calor absorbida, representa la transformación de un *movimiento desordenado de moléculas en un movimiento ordenado de un cuerpo macroscópico*, transición que es poco probable.

De esta forma, el segundo principio de la Termodinámica, que señala la irreversibilidad de la transformación del trabajo en calor, está relacionado con el hecho de que la transformación del calor en trabajo representa el paso de un estado más probable a otro menos probable. La teoría cinético-molecular de la substancia no sólo no contradice el concepto sobre la irreversibilidad y el segundo principio de la Termodinámica, sino que les da un significado más profundo e indica los límites de su aplicación.

La regularidad expresada por el segundo principio de la Termodinámica tiene, pues, como vemos, un carácter estadístico. De lo antedicho se desprende claramente que toda regularidad estadística se diferencia de cualquier regularidad mecánica (dinámica) de la mecánica clásica, en la cual, para cada proceso individual, partiendo del valor de unas magnitudes físicas se pueden determinar otras unívoca y tan exactamente como se desee. No obstante, la regularidad estadística señala el comportamiento del sistema en su conjunto y, en este sentido, refleja sus cualidades objetivas. Cada fenómeno aislado es casual, pero una gran cantidad de fenómenos casuales conduce a una necesidad objetiva. La regularidad estadística es un ejemplo práctico de la unidad dialéctica que existe entre la casualidad y la necesidad.

Las leyes estadísticas son aproximadas en el sentido de que los resultados que se obtienen sobre su base coinciden tanto mejor con los experimentales cuanto mayor es el número de acontecimientos aislados sobre los cuales se toma el promedio. Cuando se opera en pequeñas escalas pueden observarse discrepancias con las leyes estadísticas.

De aquí se deduce, que el concepto de irreversibilidad de los procesos tiene sentido mientras se trata de cuerpos macroscópicos, es decir, compuestos de un gran número de moléculas. Pero este mismo concepto no es aplicable a conjuntos donde el número de éstas es escaso. En el ejemplo del «gas» compuesto por cuatro moléculas vimos que era posible la compresión espontánea de dicho «gas». Cuando el

número de partículas es pequeño son posibles estados que difieren del más probable. Desde el punto de vista macroscópico, por ejemplo, el estado más probable del gas es el correspondiente a una densidad igual en todas sus partes. Pero si dentro del gas tenemos dos volúmenes contiguos, tan pequeños que sólo puedan contener un número muy reducido de moléculas, en ellos podremos apreciar casos de distribución heterogénea de éstas. El cálculo de la distribución de las cuatro moléculas entre los dos volúmenes iguales demuestra que, en estas condiciones, es más frecuente el estado en que en uno de los volúmenes se encuentran tres moléculas y en el otro una, que aquel en que hay dos moléculas en ambos volúmenes.

Este tipo de discrepancias de los valores medios, que se producen cuando se opera con escalas pequeñas, recibe el nombre de *fluctuación*. Toda magnitud física que sea resultado medio de la acción de muchas moléculas *está sujeta a fluctuaciones*. Estas fluctuaciones se aprecian en muchos fenómenos. Por ejemplo, las fluctuaciones de la densidad de los gases, como veremos en la parte dedicada a la Óptica (tomo III), son motivo del color azul del cielo.

La desigualdad de los choques de las moléculas, que se manifiesta cuando las escalas son pequeñas, da lugar a fluctuaciones de la presión. Estas fluctuaciones condicionan el movimiento de las partículas brownianas (compárese con el § 43), que son tan pequeñas, que ya no se someten al segundo principio de la Termodinámica. Una partícula de Brown aislada puede, por ejemplo, elevarse dentro del líquido, contra la acción de la gravedad, desde una capa más baja a otra más alta, por estar sometida a los golpes de las moléculas que realizan movimientos térmicos. El trabajo mecánico de elevación de las partículas se efectúa a expensas de la energía del movimiento térmico de las moléculas, sin ir acompañado de ningún otro proceso. La partícula browniana así elevada puede después, casualmente, volver a descender y transformar su energía potencial en energía del movimiento térmico de las moléculas que la rodean.

En estas escalas microscópicas el proceso de transformación del calor en trabajo resulta reversible y se infringe el segundo principio de la Termodinámica, pero aprovechar esta infracción del segundo principio en dimensiones mayores no es posible. Cualquiera que fuera el mecanismo que intentáramos utilizar para recoger la energía de estas partículas brownianas estaría sujeto a fluctuaciones y no permitiría realizar semejante acumulación de energía.

Es importante señalar, que la existencia de la fluctuación establece el límite de la exactitud de nuestras mediciones. Todo instrumento de medición, por ejemplo, un galvanómetro, tiene un sistema móvil (el índice), cuyo desplazamiento sirve para medir la magnitud física de que se trate. Este sistema móvil está sometido de por sí a fluctuaciones, es decir, a débiles oscilaciones desordenadas. La energía media de estas oscilaciones, como puede demostrarse, es igual a  $1/2 kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$ , la temperatura del medio ambiente. Por consiguiente, la energía que mide este sistema (por ejemplo: la energía de una corriente eléctrica) deberá ser mayor que  $1/2 kT$ . Un cálculo más exacto demuestra que el error  $\Delta E$  que se comete al medir la energía  $E$  es una magnitud del orden de  $\pi kT$ . Cuando la temperatura ambiente es la normal ( $T = 290^\circ \text{K}$ ) obtenemos que:  $\pi kT = 1,26 \cdot 10^{-20}$  julios. Es decir, que para cada temperatura  $T$  dada existe un límite natural de la precisión del instrumento con que se mide, el cual no depende de la perfección con que esté construido.

En la mayoría de los instrumentos de medición este límite está muy lejos de alcanzarse, pero en ciertos aparatos modernos de gran precisión (instrumen-

tos eléctricos, aparatos para medir el flujo de la energía luminosa, etc.) se ha llegado a él. En estos casos, a una temperatura dada  $T$  del medio ambiente es imposible aumentar la precisión de dichos aparatos.

Las fluctuaciones de un sistema móvil ligero pueden utilizarse para determinar experimentalmente el número de Avogadro  $N$ . Este género de determinaciones de un valor de  $N$  cuyo orden es correcto. Para observar las oscilaciones de la fluctuación se emplea un sistema formado por un hilo de cuarzo muy fino, en el que hay colgado un espejito muy pequeño y ligero. Bajo la acción de los golpes de las moléculas del aire que lo rodea, el sistema realiza oscilaciones de torsión desordenadas. Estas oscilaciones se observan directamente por medio de un rayo de luz que se refleja en el espejito. Este rayo reflejado se proyecta sobre una escala situada a suficiente distancia.

La energía cinética media  $\bar{E}_c$  de las oscilaciones del espejito, como hemos dicho, es igual a  $1/2 kT$ . Por otra parte,  $\bar{E}_c$  es igual a la energía potencial media de las oscilaciones  $\bar{E}_p$ .

Aplicando la fórmula (17) del § 89 para determinar  $\bar{E}_p$ , obtenemos

$$\bar{E}_p = \frac{1}{2} D \bar{\varphi}^2 = \frac{1}{2} kT,$$

donde  $D$  es el módulo de torsión del hilo y  $\bar{\varphi}^2$  el valor medio del cuadrado del ángulo de desviación.

Esta fórmula puede escribirse de la siguiente manera:

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{kT}{D}. \quad (2)$$

Como quiera que la medición directa del módulo de torsión  $D$  es difícil, puede utilizarse la expresión de la frecuencia propia de las oscilaciones elásticas de torsión (véase el § 89, donde se da para el período la expresión  $T = \frac{1}{v_0}$ ):

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{I}},$$

donde  $I$  es el momento de inercia del sistema.

Entonces la correlación (2) toma la forma:

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{kT}{(2\pi v_0)^2 I},$$

donde todas las magnitudes, a excepción de la constante de Boltzmann  $k$ , pueden medirse directamente.

Después de realizar estas mediciones puede hallarse  $k$  y, por consiguiente, el número de Avogadro  $N = \frac{R}{k}$ .

Otro campo donde la aplicación del segundo principio de la Termodinámica encuentra limitaciones es el que se refiere a las escalas cósmicas. Sobre este particular es necesario detenerse puesto que algunos físicos y filósofos plantearon en la segunda mitad del siglo pasado la hipótesis de la llamada «muerte térmica del Universo». Estos físicos y filósofos, considerando el Universo como un sistema cerrado y aplicándole el segundo principio de la Termodinámica, llegaron a la conclusión de que, con el tiempo, desaparecerán las diferencias

de temperaturas que existen entre los distintos cuerpos celestes y el Universo llegará a encontrarse en un estado de absoluto equilibrio térmico («muerte térmica»).

Esta hipótesis sobre la «muerte térmica» conduce a otra conclusión, a la de que fue necesario un «impulso inicial», capaz de producir en el mundo esta distribución desigual de las temperaturas, es decir, en fin de cuentas a las concepciones típicas del clero: al reconocimiento de la creación del mundo.

La esencia reaccionaria de la teoría de la «muerte térmica» fue puesta al descubierto por Engels, que demostró su falsedad desde el punto de vista científico.

La inconsistencia de la deducción sobre la muerte térmica reside en la extrapolación infundada del segundo principio de la Termodinámica a un sistema que constituye todo el Universo. El segundo principio está relacionado con la irreversibilidad de los procesos que se observan en escalas de espacios y tiempos demasiado reducidas, en comparación con aquellas en que tienen lugar los procesos de evolución de todo el Universo o de los grandes conjuntos estelares. Incluso en la evolución de una estrella aislada juegan, indudablemente, un papel de extraordinaria importancia algunos procesos que en nuestro planeta apenas si influyen, como, por ejemplo, la transformación de los elementos. Las leyes que rigen estos procesos son aún poco conocidas.

Por consiguiente, cuando el segundo principio se hace extensivo a todo el Universo y a espacios de tiempo infinitamente grandes se comete un error, que consiste en atribuir a las leyes físicas valores absolutos, olvidando que estas leyes no reflejan la realidad más que de un modo más o menos aproximado (véase el § 2).

**§ 77. Desigualdad de Clausius. Entropía.** En los párrafos anteriores hemos estudiado que los procesos «negativos» pueden efectuarse únicamente cuando van acompañados de uno de los procesos «positivos».

El estudio del ciclo de Carnot reversible nos indica la cantidad de calor  $Q_2$  que debe transportarse desde el foco de temperatura  $T_1$  hasta el foco de temperatura  $T_2$ , para que la cantidad de calor  $Q_1 - Q_2$  pueda ser transformada en el trabajo  $A$ . Esta correlación cuantitativa la utilizaremos ahora en la forma representada por la fórmula (12) del § 73:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1)$$

En el § 73 convinimos en denominar  $Q_1$  la cantidad de calor que recibe del foco caliente el agente de la transformación y  $-Q_2$ , la que dicho agente cede al foco frío. Cambiemos ahora estas denominaciones y designemos con la letra  $Q$  (sin signo) la cantidad de calor que ceden al agente de transformación tanto el foco caliente como el frío. Entonces, si  $Q_2$  representa la cantidad de calor cedida por el foco frío a dicho agente, tendrá lugar la desigualdad  $Q_2 < 0$ ; partiendo de esto la correlación (1) deberá escribirse de la forma:

$$\frac{Q_1}{-Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (1a)$$

de donde obtenemos que

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2)$$

Designemos por el momento la relación  $Q/T$  con el nombre de *cantidad de calor reducida* y el contenido de la ecuación (2) puede enunciarse así: *para el ciclo de Carnot reversible, la suma de las cantidades de calor reducidas es igual a cero.*

Como vimos en el § 73, el rendimiento de cualquier ciclo de Carnot cumple la desigualdad:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(al ciclo reversible corresponde únicamente el signo de igualdad) Por esto, para cualquier ciclo de Carnot, obtenemos:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (2a)$$

es decir, *cualquiera que sea el ciclo de Carnot, la suma de las cantidades de calor reducidas no puede ser mayor que cero.* Esta desigualdad se conoce con el nombre de *principio (desigualdad) de Clausius.*

Esta desigualdad puede extenderse a cualquier proceso cerrado.

Como vimos en el § 73, cualquier proceso cerrado puede dividirse en un gran número de ciclos de Carnot elementales. Cada uno de estos ciclos de Carnot elementales puede considerarse que se cumple entre un foco caliente, al que corresponde la temperatura  $T_i$ , y del que recibe una cantidad de calor  $\Delta Q_i$ , y un foco más frío, cuya temperatura es  $T_h$ , y al cual cede una cantidad de calor  $\Delta Q_h$ .

Escribamos la desigualdad de Clausius para este ciclo elemental:

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_h}{T_h} \leq 0. \quad (3)$$

El signo de igualdad se cumple cuando el proceso elemental es reversible.

Sumando las expresiones (3) correspondientes a cada uno de los ciclos elementales, obtenemos para todo el ciclo:

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} \leq 0, \quad (4)$$

es decir, *cualquiera que sea la transformación cerrada, la suma de las cantidades de calor reducidas no puede ser mayor que cero; si el proceso es reversible esta suma será igual a cero.*

Si se trata de un proceso que se cumple por vía reversible puede demostrarse que la suma (4) se transforma en una integral a lo largo de un contorno cerrado:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (4a)$$

La magnitud  $dQ$  se expresa en esta integral por medio de las variables independientes y sus diferenciales. En calidad de variables independientes se toman los parámetros que determinan el estado ( $p$ ,  $V$  o  $T$ ).

La circunferencia que lleva el signo integral indica que dicha integral se extiende a toda la transformación cerrada reversible.

Cuando el proceso es irreversible la suma (4) no puede sustituirse por la integral a lo largo de un contorno cerrado, puesto que las variables de integración  $p$  y  $T$  no tienen valores determinados en los tramos irreversibles.



Demostremos ahora que, si el proceso es reversible, la suma de los calores reducidos que se comunican al cuerpo no depende del camino que haya seguido la transformación.

Supongamos que un cuerpo determinado pasa, por vía reversible, del estado  $A$  (fig. 187) al estado  $B$  siguiendo el camino representado por la curva  $AC_1B$ . Completemos este camino  $AC_1B$ , hasta cerrar el ciclo, y supongamos que el

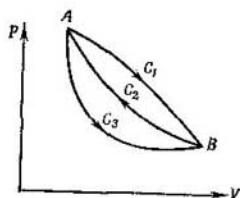


Fig. 187. Diferentes caminos para la transformación entre los estados dados  $A$  y  $B$ .

camino de regreso ha sido  $BC_2A$ . Llamando  $X$  a la suma de los calores reducidos correspondiente al camino  $AC_1B$  e  $Y$  a la correspondiente al camino  $BC_2A$ , tendremos que, según la condición (4):

$$X + Y = 0. \tag{5}$$

Tracemos otro camino del estado  $A$  al  $B$ , representándolo por la curva  $AC_3B$  y denominemos  $X_1$  a la suma de los calores reducidos que le corresponden; entonces, para el ciclo  $AC_3BC_2A$  tendremos:

$$X_1 + Y = 0.$$

Comparando esta igualdad con la (5), obtenemos que

$$X = X_1,$$

es decir, que las sumas de los calores reducidos, por los caminos  $AC_1B$  y  $AC_3B$  son iguales entre sí. Lo mismo puede demostrarse con relación a otros caminos cualesquiera que conduzcan del estado  $A$  al  $B$ .

De aquí que la integral

$$\int_A^B \frac{dQ}{T},$$

que expresa la suma de los calores reducidos para una transformación reversible del estado  $A$  al  $B$ , no depende del camino que recorra el proceso, sino exclusivamente del estado inicial y final del cuerpo. De esta circunstancia se deduce, que existe una magnitud  $S$ , que caracteriza el estado del cuerpo y que para el estado  $A$  tiene un valor  $S_A$  y para el  $B$ , un valor  $S_B$ , de forma que

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \tag{6}$$

es decir que en toda transformación reversible que se cumpla entre los estados  $A$  y  $B$ , la diferencia  $S_B - S_A$  será igual a la suma de los calores reducidos.

Esta diferencia  $S_B - S_A$  determina la variación de cierta magnitud física  $S$ , que es función del estado; esta magnitud física recibe el nombre de *entropía*.

Este razonamiento no nos permite determinar el valor absoluto de la entropía.

pía; con él sólo podemos establecer la diferencia entre las entropías,  $S_B - S_A$ , de dos estados  $B$  y  $A$ .

Supongamos que un sistema cerrado cualquiera, partiendo del estado  $A$ , efectúa una transformación cerrada reversible  $ABA$  (fig. 188); en este caso, la variación de la entropía al pasar del estado  $A$  al  $B$  será:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

Llamando  $S'_A$  al valor de la entropía del estado  $A$  al volver a él después de terminar el ciclo, tendremos que

$$S'_A - S_B = \int_B^A \frac{dQ}{T}.$$

Pero según la condición (4a), para un proceso reversible

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = 0, \text{ de donde } S_B - S_A = -(S'_A - S_B), \text{ o}$$

$$S'_A - S_A = 0,$$

es decir, que cuando se realiza una transformación reversible cerrada la entropía del sistema no varía.

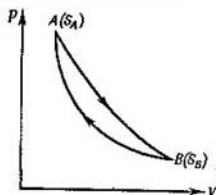


Fig. 188. La entropía no cambia cuando se realiza una transformación reversible cerrada.

Examinemos ahora el paso desde un estado determinado  $A$  a otro estado  $B$  por vía irreversible, que convencionalmente representaremos por la curva  $AC_1B$  (fig. 189), y después el regreso del sistema desde el estado  $B$  hasta  $A$ , eligiendo para ello el camino reversible  $BC_2A$ . En este caso, la transformación cerrada  $AC_1BC_2A$ , en su totalidad, será irreversible, puesto que es irreversible una de sus partes, de donde

$$\sum_{AC_1B \text{ irrev.}} \frac{\Delta Q}{T} + \int_{BC_2A \text{ rev.}} \frac{dQ}{T} < 0.$$

Pero por definición

$$\int_{BC_2A} \frac{dQ}{T} = S_A - S_B,$$

y por lo tanto

$$\sum_{AC_1B \text{ irrev.}} \frac{\Delta Q}{T} + (S_A - S_B) < 0.$$

de donde

$$S_B - S_A \geq \sum_{AC_1B \text{ irrev.}} \frac{\Delta Q}{T} \quad (7)$$

En el caso de un sistema aislado, el conjunto de dicho sistema ni recibe ni cede calor, de donde para él todos los  $\Delta Q$  son iguales a cero y la suma del miembro de la desigualdad (7) se convierte en cero. De aquí se deduce, que en un sistema aislado únicamente pueden realizarse aquellas transformaciones en que la entropía del sistema no disminuye.

Si en un sistema aislado se efectuara una transformación en la que la entropía permaneciera invariable, esta transformación podría efectuarse también en sentido contrario, es decir, sería una transformación reversible. Pero si

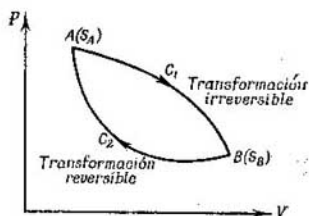


Fig. 189. Transformaciones, reversible e irreversible entre dos estados A y B.

durante la transformación aumentara la entropía, el proceso inverso sería imposible, es decir, la transformación examinada sería irreversible. De esta forma, cuando en un sistema aislado se cumple una transformación irreversible, la entropía de dicho sistema aumenta.

Hemos visto con anterioridad que los procesos irreversibles pueden efectuarse en dos sentidos no equívocos: en un sentido (que llamamos «positivo») la transformación puede realizarse «de por sí», mientras que en el otro («negativo») esto no es posible. Pero hasta ahora no teníamos un criterio para poder resolver la cuestión de en qué sentido debe cumplirse una transformación irreversible dada. La introducción del concepto de entropía resuelve este problema: en todo sistema cerrado las transformaciones se realizan en el sentido del aumento de la entropía; en el caso particular de que las transformaciones que tienen lugar en el sistema sean reversibles, la entropía se conservará invariable.

En el § 75 se indicó que el carácter irreversible de las transformaciones está relacionado con el paso de los estados menos probables a los estados más probables. De aquí se desprende que la entropía, que es la que determina el sentido en que se realizan las transformaciones irreversibles, deberá estar también relacionada con la probabilidad. Boltzmann demostró que la entropía  $S$  es proporcional al logaritmo de la probabilidad del estado:

$$S = k \ln W,$$

donde  $W$  es la probabilidad del estado de que se trate y  $k$  es la constante de Boltzmann, que hace las veces de coeficiente de proporcionalidad.

Como quiera que  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  nos da únicamente la variación de la entropía, el valor de ésta sólo puede determinarse con una exactitud máxima igual a la

constante aditiva:

$$S = \int_0^A \frac{dQ}{T} + S_0, \quad (8)$$

donde  $\int \frac{dQ}{T}$  se toma por el camino recorrido al realizarse la transformación desde un estado cuya entropía se considera igual a cero (origen de entropías) hasta el estado  $A$  dado.

Derivando (8), obtenemos la expresión de la diferencial total de la entropía

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (9)$$

**Ejemplo 1.** Hallar la variación de la entropía al enfriar 100 g de agua desde  $t_1 = 10^\circ \text{C}$  hasta  $t_2 = 0^\circ \text{C}$ .

Segun la fórmula (6), la variación de la entropía será

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

Considerando que la variación que experimenta el volumen del agua al calentarse es insignificante, tendremos que

$$dQ = mc \, dT,$$

donde  $m$  es la masa del agua y  $c$  su calor específico. El calor específico  $c$  del agua puede considerarse constante, de donde

$$S_2 - S_1 = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (10)$$

Poniendo en la expresión (10)  $m = 100 \text{ g}$ ,  $c = 1 \text{ cal/g grado}$ ,  $T_2 = 273^\circ \text{K}$  y  $T_1 = 288^\circ \text{K}$ , obtenemos

$$S_2 - S_1 = 100 \cdot 1 \cdot \ln \frac{273}{288} \text{ cal/grado} = -5,1 \text{ cal/grado}.$$

**Ejemplo 2.** Hallar la variación de la entropía de 280 g de nitrógeno cuando su volumen se hace 5 veces mayor por vía isotérmica.

De acuerdo con el primer principio de la Termodinámica

$$dQ = dU + dA. \quad (11)$$

La variación de las reservas de energía interna  $dU$  es igual a

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

donde  $\mu$  es el peso molecular y  $C_V$  es el calor específico molar del gas a volumen constante.

El trabajo  $dA$  es

$$dA = p \, dV.$$

Esta expresión del trabajo podemos transformarla considerando el nitrógeno como un gas perfecto:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT,$$

de donde

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V}.$$

Poniendo este valor de  $p$  en la fórmula del trabajo  $dA$ , obtenemos:

$$dA = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}.$$

Poniendo las expresiones halladas para  $dU$  y  $dA$  en (11), se tiene que para el gas perfecto

$$dQ = \frac{m}{\mu} \left( C_V dT + RT \frac{dV}{V} \right).$$

Valiéndonos de esta expresión de  $dQ$  obtenemos la siguiente fórmula para la variación de la entropía

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} \left( \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \right).$$

Suponiendo que el calor específico  $C_V$  no depende de la temperatura, efectuamos la integración:

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (12)$$

Por las condiciones de este ejemplo la expansión se realiza por vía isotérmica, por consiguiente,  $T_2 = T_1$ , y de acuerdo con (12):

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \cong \frac{290}{28} \cdot 2 \cdot \ln 5 \text{ cal/grado} = 32,2 \text{ cal/grado}.$$

Los razonamientos anteriormente expuestos permiten determinar únicamente la variación de la entropía [fórmula (6) pág. 343]. El valor de la propia entropía sólo puede calcularse con una exactitud máxima igual a una constante aditiva [fórmula (8), pág. 346]. Para determinar los valores absolutos de la entropía hay que conocer por lo menos su valor absoluto correspondiente a una temperatura cualquiera. Este valor de la entropía es el que se determina por el teorema enunciado por Nernst, que también suele llamarse tercer principio de la Termodinámica. Según el teorema de Nernst todos los cuerpos a la temperatura de cero absoluto tienen la entropía igual a cero.

Calentemos un mol de cualquier substancia, comenzando desde la temperatura de cero absoluto, a presión constante. Para aumentar la temperatura de esta substancia en  $dT$  habrá que comunicarle una cantidad de calor:

$$dQ = C_p dT,$$

y al ocurrir esto su entropía aumentará en

$$dS = \frac{C_p dT}{T}.$$

La integral tomada a presión constante y entre los límites de cero a  $T$  nos dará el valor absoluto de la entropía del mol de la substancia dada a la temperatura  $T$ :

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

Como quiera que a bajas temperaturas el calor específico molar no es una magnitud constante, sino que depende de la temperatura (§ 93), esta integral puede resolverse con la condición de que sea conocida la variación que experimenta el calor específico molar  $C_p$ , con la temperatura, hasta que esta última alcanza el valor de  $T = 0$ .

## Fenómenos moleculares en los líquidos

§ 78. Estructura de los líquidos. Presión molecular. El estado líquido es un estado intermedio entre el gaseoso y el sólido y, por consiguiente, ofrece semejanzas tanto con aquél como con éste. Como vimos en el § 62, la ecuación de Van der Waals no se circunscribe al estado gaseoso de la substancia, sino que también refleja ciertas propiedades del estado líquido. La ecuación de Van der Waals indica asimismo la posibilidad del paso continuo del estado líquido al gaseoso por el punto crítico. Cerca del punto crítico la diferencia entre el gas y el líquido es insignificante y este último puede considerarse, hasta cierto punto, como un gas denso. Pero esta misma ecuación de Van der Waals demuestra que, a temperaturas bastante más bajas que la crítica, la diferencia entre el estado líquido y el gaseoso se hace muy apreciable. La densidad de los vapores saturados de muchos líquidos, a 18-20° C de temperatura, es mil e incluso varios millares de veces menor que la densidad del líquido. Entre las isoterms de Van der Waals, como vimos en el § 62, hay algunas comprendidas parcialmente en el campo de las presiones negativas; estas isoterms indican que puede existir un estado en el cual el líquido está «estirado». Los experimentos confirman que esto es realmente posible y que este estado corresponde a una cierta resistencia a la ruptura por tracción que tienen los líquidos. En este sentido el líquido se asemeja al cuerpo sólido. Más adelante veremos que semejanzas entre líquidos y sólidos existen en una serie de aspectos, sobre todo, cuando los líquidos se encuentran en condiciones próximas a la solidificación (cristalización).

Desde el punto de vista cinético-molecular el estado gaseoso de la substancia se caracteriza por las grandes distancias medias que hay entre las moléculas; el movimiento térmico de las moléculas gaseosas se reduce a un movimiento libre a lo largo de un recorrido libre, el cual es varias veces mayor que las dimensiones de las propias moléculas. En los gases la difusión se produce a una velocidad sensible. En los líquidos, por el contrario, las moléculas se encuentran mucho más próximas entre sí que en los gases y entre ellas existen fuerzas de interacción mayores. La difusión se realiza en los líquidos mucho más lentamente que en los gases. Pero al mismo tiempo, la estructura de los líquidos se diferencia considerablemente de la de los cuerpos

sólidos, en los cuales no existe prácticamente la difusión. En los sólidos cada partícula (átomo, ion) oscila alrededor de su posición de equilibrio, con la particularidad de que, en la red ideal del cristal sólido (§ 87) todos los «sitios» para las partículas están ocupados. Los líquidos tienen una estructura más «mullida» que los sólidos; en ella existen sitios libres o «huecos», gracias a los cuales las moléculas pueden desplazarse, abandonando su puesto y ocupando uno de los «huecos» libres vecinos. Según la teoría de Y. Frenkel, el movimiento térmico tiene en los líquidos el carácter siguiente: cada molécula oscila alrededor de un sitio de equilibrio durante cierto espacio de tiempo. Después, esta molécula cambia este sitio de equilibrio, trasladándose a una distancia comparable con las dimensiones de las propias moléculas. De esta forma las moléculas se van desplazando lentamente dentro del líquido, pero permaneciendo parte del tiempo junto a unos sitios determinados, en los cuales, según la expresión figurada de Y. Frenkel, se encuentran en estado «sedentario». Existen ciertas peculiaridades en la estructura de los líquidos que recuerdan la estructura cristalina de los sólidos (véase el § 95).

En los gases la energía cinética media del movimiento térmico de las moléculas es suficiente para vencer las fuerzas de atracción entre ellas; esto hace que las moléculas gaseosas se muevan en todos los sentidos y que el gas se extienda y ocupe todo el espacio disponible.

En los líquidos, por el contrario, la energía cinética media del movimiento térmico es insuficiente para vencer las fuerzas de cohesión. A esto se debe que los líquidos sean cuerpos con volumen determinado. De los líquidos solamente pueden escaparse las moléculas más rápidas, las cuales dan lugar al proceso de evaporación del líquido.

En el § 61 vimos que la energía potencial mutua entre dos moléculas gaseosas tiene un mínimo a una cierta distancia  $r_0$  entre dichas moléculas (fig. 154). Sin embargo, la profundidad del pozo de potencial que se forma es pequeña y menor que la energía cinética media  $1/2 kT$ , correspondiente a un grado de libertad. Por esta razón las moléculas gaseosas no se mantienen unas junto a otras, sino que después de aproximarse entre sí vuelven a alejarse. En los líquidos la energía cinética del movimiento térmico de las moléculas, como ya hemos visto, es insuficiente para vencer las fuerzas de atracción mutua que existe entre las moléculas. Esta es la causa de que las moléculas se encuentren bastante próximas entre sí y de que cada una de ellas esté rodeada por otras.

Para simplificar, examinemos varias moléculas situadas a lo largo de una recta. Cada molécula de esta recta tendrá dos moléculas vecinas, una a la derecha y otra a la izquierda. Por esto, la energía potencial de esta molécula representa de por sí la suma de dos curvas semejantes a la representada en la fig. 154. Estas mismas curvas se representan en la fig. 190, *a* por medio de líneas de puntos.

La curva resultante (línea llena) da un pozo de potencial bastante profundo. Para el conjunto de las moléculas se forma una curva de potencial ondulada (fig. 190, b). La profundidad de algunos de los pozos de potencial  $\Delta E_p$  es mayor que la energía cinética media  $1/2 kT$  correspondiente a un grado de libertad de una molécula del líquido. Por esto, cada molécula permanece en el pozo de potencial junto a su posición de equilibrio. Sin embargo, para los líquidos, la energía media  $1/2 kT$  no es mucho menor que la profundidad del pozo  $\Delta E_p$  y, por consiguiente, como existe la fluctuación, la energía cinética de una molécula de vez en cuando resulta suficiente para

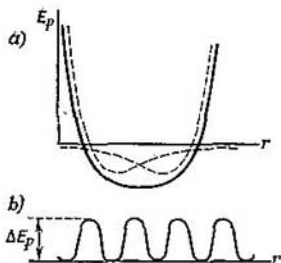


Fig. 190. Curvas de la energía potencial de una molécula del líquido.

hacer que alguna de ellas salte del pozo y ocupe un lugar nuevo entre otras dos moléculas.

Este carácter del movimiento de las moléculas en los líquidos explica tanto la lentitud con que tiene lugar la difusión en ellos, como la gran viscosidad de los líquidos en comparación con los gases. En los gases el rozamiento interno (viscosidad) se explica por el transporte de la cantidad de movimiento dirigido de las moléculas de una capa a otra, a expensas del movimiento térmico de las mismas (§ 56). En los líquidos, junto a este mecanismo de rozamiento interno tiene lugar otro, relacionado con la transmisión de la cantidad de movimiento a expensas de los choques de unas moléculas con otras, de manera análoga a como se transmite la cantidad de movimiento a lo largo de una fila de esferas elásticas que estén en contacto entre sí. El número de choques entre las moléculas es inversamente proporcional al espacio libre que hay entre ellas; por consiguiente, la viscosidad de los líquidos también es inversamente proporcional a este espacio libre. Para un mol de líquido este espacio libre será igual a  $V_0 - b$ , donde  $V_0$  es el volumen molar del líquido y  $b$ , el volumen que ocuparían las moléculas si estuvieran apretadas entre sí (es decir, su volumen real, magnitud que es análoga a la corrección  $b$  de la ecuación de Van der Waals). Basándonos en esto podemos ex-



presar la viscosidad del líquido como

$$\eta = \frac{C}{V_0 - b},$$

donde  $C$  es constante. Esta fórmula, propuesta por A. Bachinski, puede aplicarse eficazmente a muchos líquidos viscosos.

Y. Frenkel, partiendo del carácter del movimiento térmico de las moléculas en los líquidos, que hemos dado a conocer anteriormente, demostró que la dependencia entre la viscosidad de los líquidos y la temperatura debe venir expresada por la fórmula:

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_p}{kT}},$$

donde  $\Delta E_p$  es la profundidad del pozo de potencial en que se encuentra cada molécula. Esta fórmula también se cumple bastante fielmente en una serie de casos.

Pero las propiedades de los líquidos pueden explicarse también por otro procedimiento, que consiste en examinar la energía potencial de una molécula que se halla dentro del líquido con relación a las moléculas que están fuera de él. La energía potencial de una molécula dentro del líquido es *menor* que la que tienen las que están fuera de él. La capa superficial del líquido se encuentra por lo tanto en condiciones distintas que el resto de su volumen. Para que las moléculas salgan del líquido afuera, tienen que vencer una barrera potencial determinada, es decir, realizar un trabajo determinado. La energía media del movimiento térmico de las moléculas es insuficiente para realizar este trabajo y, por consiguiente, el líquido conserva su volumen.

Como vimos al estudiar las propiedades de los gases reales, la existencia de fuerzas de atracción, hace que las moléculas situadas en el límite del gas se encuentren también en condiciones distintas a las de aquellas que se hallan en el interior de la masa gaseosa. Un fenómeno perfectamente análogo tiene lugar en los líquidos.

Si mentalmente destacamos una molécula cualquiera dentro del líquido, tendremos que tener en cuenta la acción que sobre ella ejercen todas las demás moléculas. Pero como las fuerzas intermoleculares disminuyen rápidamente al aumentar la distancia, prácticamente basta con tener en cuenta la acción de aquellas moléculas que se encuentran suficientemente próximas.

Supongamos que  $r$  es una distancia tal, que las fuerzas de acción mutua entre dos moléculas, que se encuentren entre sí a una distancia mayor que ella, sean tan pequeñas que puedan despreciarse. Tomemos la molécula dada  $A$  (fig. 191) como centro y tracemos a su alrededor una esfera de radio  $r$ . Entonces bastará tener en cuenta la acción que ejercen sobre la molécula dada aquellas otras moléculas que se encuentran dentro de la esfera de radio  $r$ .

La distancia  $r$  suele llamarse *radio de acción molecular*, y la esfera de radio  $r$ , *esfera de acción molecular*.

En los líquidos, dentro de la esfera de acción molecular trazada en torno a la molécula dada  $A$  se halla un gran número de moléculas. Las fuerzas con que estas moléculas actúan sobre la molécula  $A$  están dirigidas en distintos sentidos y tomadas en promedio se compensan entre sí. De esta forma, la fuerza resultante que ejercen en todos los sentidos las demás moléculas sobre la molécula  $A$ ,

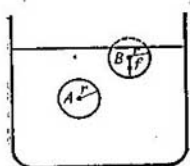


Fig. 191. Radio de acción molecular.

cuando ésta se encuentra sumergida en el líquido, es igual a cero. Pero cuando las moléculas se hallan cerca de la superficie del líquido no ocurre lo mismo. Examinemos lo que ocurre con la molécula  $B$ , que se encuentra separada de la superficie del líquido por una distancia menor que el radio de acción molecular  $r$ . En este caso, la esfera de acción molecular, como vemos en la fig. 191, sólo se encuentra parcialmente dentro del líquido, mientras que una parte de ella está fuera de él. Supongamos que sobre la superficie del líquido hay una substancia en estado gaseoso, por ejemplo, vapor del mismo líquido.

Como la concentración de moléculas en el vapor es pequeña, en general podemos despreciar su acción. Por consiguiente, debemos tener en cuenta únicamente la acción que ejercen sobre la molécula  $B$  aquellas otras que están comprendidas en la parte de su esfera de acción que se encuentra dentro del líquido. En estas condiciones resulta que sobre la molécula  $B$  actúa un número de moléculas diferente por cada lado. Las fuerzas que estas moléculas ejercen sobre la  $B$  no se compensan entre sí, sino que dan una resultante  $f$ , dirigida hacia el interior del líquido. De esta forma, sobre cada molécula, cuya distancia a la superficie del líquido es menor que el radio de acción molecular  $r$ , actúa una fuerza, por parte de las demás moléculas, dirigida hacia el interior del líquido. Sobre toda la capa próxima a la superficie del líquido actúan fuerzas normales a ella y dirigidas hacia el interior. Por esta razón, la capa superficial ejerce sobre el resto del líquido una presión, que se conoce con el nombre de *presión molecular*. Esta presión hace que las moléculas del líquido estén más próximas entre sí, lo que da lugar a que aparezcan entre ellas fuerzas repulsivas, las cuales equilibran a las de compresión originadas por la capa superficial.

Por el razonamiento anterior puede verse que esta presión es idéntica, por su naturaleza, a la presión interna  $p'$  de los gases, que se tiene en cuenta en la corrección  $a/V_0^2$  de la ecuación de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT.$$

Desde el punto de vista cuantitativo, los resultados de la ecuación de Van der Waals no corresponden exactamente a las propiedades reales del estado líquido de la substancia, pero para cálculos aproximados puede utilizarse. Así, por ejemplo, para el agua, en la corrección de Van der Waals tenemos que  $a = 5,47 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2$ ; el volumen

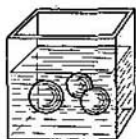


Fig. 192. Gotas de aceite de oliva en una mezcla de agua con alcohol.

de un mol de agua líquida a  $0^\circ\text{C}$   $V_0 = 18 \text{ cm}^3/\text{mol} = 0,018 \text{ l/mol}$ , de donde

$$p' = \frac{a}{V_0^2} = \frac{5,47}{0,018^2} \text{ atm} \cong 17\,000 \text{ atm}.$$

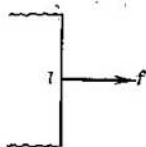
Para otros líquidos la presión interna también es una magnitud del orden de decenas de millares de atmósferas.

Las fuerzas de atracción molecular existentes en la capa superficial del líquido están dirigidas hacia el interior de la masa del líquido. Si sobre el líquido no actúan ningunas otras fuerzas, la posición de equilibrio de su superficie será aquella en que todas estas fuerzas sean normales a ella. Una masa de líquido sobre la que no influyan fuerzas exteriores deberá adoptar forma esférica, por la acción de las fuerzas de la presión molecular. Las gotas pequeñas de líquido, para las que la influencia de la gravedad es relativamente pequeña, toman en efecto la forma de esferas regulares. Cuando se trata de grandes masas líquidas, su tendencia a adoptar la forma esférica puede descubrirse compensando la fuerza de la gravedad sobre la base del principio de Arquímedes. Por ejemplo se puede introducir aceite de oliva en una mezcla de agua con alcohol, preparada de tal manera que su densidad sea igual a la de dicho aceite. En estas condiciones, la acción de la gravedad sobre el aceite se compensa con la presión hidrostática, y el aceite, sometido a su propia presión molecular, toma forma esférica regular (fig. 192).

§ 79. Tensión superficial. Los fenómenos debidos a la presión molecular que ejerce la capa superficial del líquido sobre las demás

capas puede explicarse también desde un punto de vista diferente al expuesto en el §178.

La esfera es el cuerpo geométrico que para un mismo volumen tiene menos superficie. Por esta razón, el paso de una masa dada de líquido desde una forma cualquiera, no esférica, a la de esfera, está relacionado con una disminución de su superficie. Por consiguiente, la acción de las fuerzas de la presión molecular que obligan al líquido a tomar



[Fig. 193. Fuerza de la tensión superficial.]

la forma de esfera es análoga a la que se produciría si la superficie del líquido fuera de  $\gamma$  por sí una película estirada que tendiera a contraerse. Todos los fenómenos debidos a la existencia de la presión molecular pueden explicarse estudiando la acción de esta película estirada.

Para mantener en equilibrio esta película estirada (fig. 193) hay que aplicar una fuerza  $f$ , perpendicular a la línea que la delimita y *tangente a la superficie del líquido*; esta fuerza se llama *tensión superficial* y evidentemente, será tanto mayor cuanto mayor sea la longitud de la línea  $l$  que sirve de límite a la película:

$$f = \alpha l. \quad (1)$$

El coeficiente  $\alpha$ , que depende de la naturaleza del líquido, se llama *coeficiente de tensión superficial*.

De (1) podemos obtener:

$$\alpha = \frac{f}{l}. \quad (1a)$$

Es decir, el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  es igual numéricamente a la fuerza aplicada a la unidad de longitud del borde de la película superficial del líquido. En el sistema *CGS*,  $\alpha$  se mide en dinas/cm.

Para un líquido dado el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  depende de la temperatura: cuanto mayor sea la temperatura menor será el coeficiente.

Cuando la temperatura del líquido se aproxima a la crítica  $T_k$  (véase el § 62) el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  tiende a cero.

Este hecho se hace comprensible si recordamos que en el punto crítico desaparece la diferencia que existe entre los estados líquido y gaseoso.

En la tabla XI se dan los valores del coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  correspondientes a algunos líquidos, en el sistema *CGS*.

Tabla XI  
Valores del coeficiente de tensión  
superficial  $\alpha$

Líquido	$\alpha$ en dinas/cm a 20° C
Agua . . . . .	73
Mercurio . . . . .	540
Glicerina . . . . .	65
Eter . . . . .	17

Hallemos ahora el trabajo que hay que realizar para aumentar el área de la película superficial del líquido en una determinada magnitud  $\Delta S$ . Para esto, por medio de la fuerza  $f$  traslademos paralela-

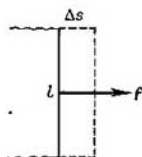


Fig. 194. Determinación del trabajo necesario para aumentar el área de la capa superficial del líquido.

mente a sí mismo el límite de dicha película (fig. 194) a una distancia igual al segmento  $\Delta s$ . El trabajo realizado será

$$\Delta A = f\Delta s,$$

pero por (1)  $f = \alpha l$ , de donde

$$\Delta A = \alpha l\Delta s.$$

El producto  $l\Delta s$  representa el aumento del área de la película  $\Delta S$ , por lo tanto

$$\Delta A = \alpha \cdot \Delta S.$$

Este trabajo se emplea en aumentar la energía de la película en  $\Delta E$ , de donde

$$\Delta E = \alpha \Delta S \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta S}. \quad (2a)$$

La energía  $E$  es la parte de la energía interna de la película que puede transformarse en trabajo por vía isotérmica. En Termodinámica esta parte de la energía se llama *energía libre*.

De la igualdad (2a) obtenemos otra determinación del coeficiente de tensión superficial: el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  es numéricamente igual al cociente de dividir la variación de la energía libre de la película superficial por la variación del área de dicha película.

La tensión superficial explica muchos fenómenos característicos del estado líquido de la sustancia, por ejemplo, la formación de gotas cuando el líquido sale a través de orificios pequeños, la formación de la espuma, etc. Figurémonos una burbuja de aire *A* que

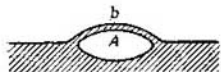


Fig. 195. Burbuja de aire debajo de la superficie del líquido.

sube hacia la superficie del líquido (fig. 195). Al llegar a la superficie, esta burbuja levanta sobre sí misma una tenue capa de líquido en forma de cúpula. Si la burbuja de aire es suficientemente pequeña,

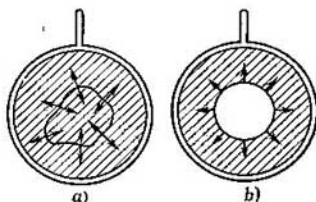


Fig. 196. El contorno del hilo anudado toma la forma de circunferencia al ser extendido por la película de agua jabonosa.

no puede romper la capa superficial y permanece bajo la superficie del líquido. Un gran número de burbujas de este tipo forman en conjunto la espuma.

De todos es conocido el hecho de que el agua de jabón produce con facilidad películas delgadas, a pesar de que el coeficiente de tensión superficial de esta agua (45 dinas/cm) es considerablemente menor que el del agua pura, que es igual a 73 dinas/cm. Esto se explica por la gran viscosidad del agua de jabón, que hace que esta última escurra por la acción de la gravedad más despacio que el agua pura, por lo que se retiene más fácilmente entre las capas superficiales. En las películas delgadas, donde las superficies son muy grandes, mientras que la masa del líquido comprendida entre ellas es muy pequeña, el fenómeno de la tensión superficial se deja sentir de forma muy acusada. Una película jabonosa delgada se comporta de manera muy semejante a como lo haría una membrana de goma estirada y es muy cómoda para estudiar los fenómenos de la tensión superficial. Por ejemplo, introduciendo un anillo de alambre en una disolución jabonosa y extrayéndolo con cuidado, sobre el anillo queda extendida una película líquida (fig. 196, a); si sobre esta película se deposi-

ta un trocito de hilo cuyos extremos estén anudados entre sí, éste conservará la forma arbitraria que tome en el primer momento; porque sobre cada una de sus partes actuarán, por ambos lados, fuerzas iguales que se equilibran mutuamente. Pero si se rompe la parte de película que hay dentro del contorno que forma el hilo, sin tocar el resto de la misma, las fuerzas antedichas dejarán de estar en equilibrio y el hilo tomará una forma circular (fig. 196, b), atirantado por la acción de la película que hay fuera de él.

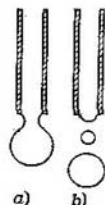


Fig. 197. Formación de las gotas.

Examinemos también cómo se forman las gotas cuando el líquido sale lentamente de un tubo vertical. La tensión superficial impide que el líquido salga inmediatamente del tubo. A medida que el líquido va saliendo, la película superficial de la gota se estrecha por arriba y forma el cuello (fig. 197, a). Este estrechamiento acaba rompiéndose, con lo cual la parte inferior del líquido produce la gota caída y del cuello se desprende una gotita complementaria (fig. 197, b).

Si el orificio es muy pequeño o la presión que ejerce el líquido es insuficiente, la gota puede no desprenderse. De esta forma, la tensión superficial da lugar a que el líquido no pase a través de mallas muy finas, por ejemplo, a través del tejido de los paraguas o de la lona de las tiendas de campaña.

**Ejemplo.** Para valorar el balance de la energía al variar el área de la superficie del líquido, determinar la cantidad de energía que se libera cuando se juntan muchas gotitas de agua de radio  $r = 2 \cdot 10^{-3}$  mm para formar una gota grande de radio  $R = 2$  mm.

**Solución.** Designemos el número de gotas pequeñas, que al juntarse forman la grande, por medio de la letra  $n$ . Entonces, el área total de la superficie de las gotas pequeñas  $S$  será:

$$S = 4\pi r^2 \cdot n. \quad (3)$$

El área de la superficie de la gota grande será  $S_0 = 4\pi R^2$ , de donde la cantidad de energía liberada al disminuir la superficie por juntarse las gotas, según la fórmula (2), será

$$\Delta E = (S - S_0) \alpha = 4\pi (r^2 n - R^2) \alpha, \quad (4)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de tensión superficial.

El número de gotas pequeñas  $n$  podemos calcularlo partiendo del razonamiento que nos dice que la suma de sus volúmenes debe ser igual al volumen de la gota grande:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 n = \frac{4}{3} \pi R^3, \text{ de donde } n = \frac{R^3}{r^3}.$$

Poniendo este valor de  $n$  en (4) hallamos:

$$\Delta E = 4\pi R^2 \left( \frac{R}{r} - 1 \right) \alpha.$$

Poniendo aquí los valores numéricos  $R = 2 \text{ mm}$ ,  $r = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$  y  $\alpha = 73 \text{ dinas/cm}$ , obtenemos:

$$\Delta E = 4 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot (10^3 - 1) \cdot 73 \text{ erg} \approx 3,5 \cdot 10^7 \text{ erg} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ J}.$$

Es decir, la disminución que experimenta la superficie del agua al juntarse las gotas pequeñas en una grande libera una energía igual a  $3,5 \cdot 10^{-3}$  julios. Esta energía se emplea en calentar la gota.

Por el contrario, si una gota grande se divide en otras más pequeñas se produce un aumento de energía en la película superficial, cuya consecuencia es un determinado enfriamiento de las gotas.

**§ 80. Presión debida a la curvatura de la superficie libre.** Como explicamos en el párrafo anterior, la película superficial de los líquidos tiene propiedades semejantes a las de una membrana elástica estirada. Si la película está limitada por un contorno plano, ella



Fig. 198. Acción de la curvatura de la superficie del líquido.

misma tiende a adoptar la forma plana. Por consiguiente, si la película es convexa, al tender a ponerse plana, presiona sobre las capas líquidas que se encuentran debajo de ella, mientras que si es cóncava, tira de ellas (fig. 198, a y b). En otras palabras: *toda película superficial curva ejerce sobre el líquido una presión complementaria, en comparación con aquella que experimenta dicho líquido cuando la película superficial es plana; si la superficie es convexa, la presión complementaria es positiva (sobrepresión); si es cóncava, es negativa (depresión).*

Determinemos el valor de esta presión complementaria para el caso en que la superficie del líquido tenga forma esférica. Supongamos que el radio de la esfera correspondiente es  $R$  y aislemos en la superficie un pequeño casquete esférico  $\Delta S$  (fig. 199). Las fuerzas de tensión superficial aplicadas al contorno de este casquete son tangentes a la superficie esférica. Examinemos la fuerza  $\Delta f$ , aplicada al elemento  $\Delta l$  de dicho contorno. Esta fuerza es

$$\Delta f = \alpha \cdot \Delta l, \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de tensión superficial del líquido. Como esta fuerza es tangente a la superficie esférica, forma cierto ángulo con el radio  $OC$ . Por lo tanto, la componente de esta fuerza  $\Delta f_1$ ,



paralela al radio  $OC$ , no será igual a cero. Si la superficie del líquido es convexa, el centro  $C$  se hallará dentro de la masa del líquido y, en este caso, la fuerza  $\Delta f_1$  comprimirá al líquido que se encuentra debajo del casquete  $\Delta S$ , es decir, producirá una presión positiva (sobrepresión); si, por el contrario, la superficie es cóncava el centro  $C$  estará situado fuera del líquido y la fuerza  $\Delta f_1$  tirará de éste, es decir, producirá una presión negativa (depresión). Por el dibujo vemos que

$$\Delta f_1 = \Delta f \operatorname{sen} \varphi,$$

de donde por (1)

$$\Delta f_1 = \alpha \Delta l \operatorname{sen} \varphi.$$

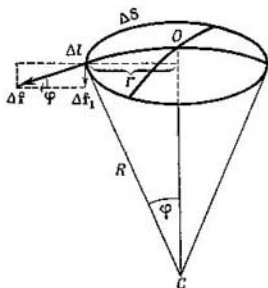


Fig. 199. Determinación de la sobrepresión que existe debajo de la superficie esférica del líquido.

Esta fuerza  $\Delta f_1$  está aplicada al elemento  $\Delta l$  del contorno. Otras fuerzas idénticas están aplicadas a cada uno de los demás elementos de dicho contorno. Por lo tanto, a todo el casquete esférico  $\Delta S$  habrá aplicada una fuerza paralela al radio  $OC$

$$f_1 = \Sigma \Delta f_1 = \alpha \operatorname{sen} \varphi \cdot \Sigma \Delta l.$$

La suma  $\Sigma \Delta l$  es la longitud del contorno que limita al casquete esférico  $\Delta S$ . Este contorno es una circunferencia; llamando  $r$  al radio de esta circunferencia, tendremos que  $\Sigma \Delta l = 2\pi r$ , de donde

$$f_1 = \alpha \cdot 2\pi r \operatorname{sen} \varphi. \quad (2)$$

En la fig. 199 vemos que

$$\operatorname{sen} \varphi = \frac{r}{R}.$$

Poniendo este valor de  $\operatorname{sen} \varphi$  en (2) hallamos

$$f_1 = \frac{\alpha \cdot 2\pi r^2}{R}.$$

La presión  $p$  podemos obtenerla dividiendo el valor de esta fuerza por el área del plano limitado por el contorno del casquete, es decir, por el área del círculo cuyo radio es  $r$ , de donde

$$p = \frac{\alpha \cdot 2\pi r^2}{R \cdot \pi r^2},$$

es decir,

$$p = \frac{2\alpha}{R}. \quad (3)$$

Esta fórmula nos da el valor de la presión complementaria  $p$  que ejerce la película esférica superficial sobre el líquido.

Como puede verse, es directamente proporcional al coeficiente de tensión superficial  $\alpha$  e inversamente proporcional al radio  $R$  de la superficie. Cuanto mayor es la curvatura de dicha superficie, menor es su radio  $R$  y, por consiguiente, mayor es la presión complementaria  $p$ .

La existencia de esta presión complementaria debida a la curvatura de la superficie libre da lugar, por ejemplo, a que el aire que hay dentro de una burbuja de jabón se encuentre a mayor presión

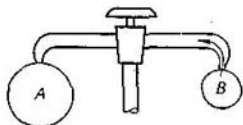


Fig. 200. El aire pasa de la bomba de jabón pequeña a la grande.

que el que está fuera de ella. La diferencia entre estas dos presiones será tanto mayor, cuanto menor sea el radio de la burbuja.

Esto puede demostrarse soplando en los extremos de un tubo de vidrio (fig. 200) dos bombas de jabón  $A$  y  $B$  de diferentes diámetros. En estas condiciones el aire contenido en la bomba menor se encuentra a mayor presión y comienza a pasar por el tubo a la bomba mayor. En definitiva, la menor se desinfla por completo, mientras que las dimensiones de la mayor aumentan.

**Ejemplo.** Para valorar la magnitud de la sobrepresión  $p$ , determinar a qué presión se encuentra el aire dentro de una burbuja que se halla debajo de la superficie del agua y cuyo radio es  $R = 5 \cdot 10^{-3}$  mm.

**Solución.** La presión del aire dentro de la burbuja es igual a la suma de la presión atmosférica  $H$  y de la sobrepresión  $p$  producida por la película de agua que rodea a la burbuja (consideramos que ésta se encuentra inmediatamente debajo de la superficie del agua, de forma que la presión de la capa de agua que hay sobre ella se puede despreciar).

Por la fórmula (3):

$$p = \frac{2\alpha}{R}.$$

Para el agua  $\alpha = 73$  dinas/cm, de donde

$$p = \frac{2 \cdot 73}{5 \cdot 10^{-3}} \text{ barias} = 2,92 \cdot 10^5 \text{ barias.}$$

Como 1 atm =  $1,013 \cdot 10^6$  barias, tenemos que

$$p \approx 0,29 \text{ atm.}$$

De donde la presión del aire dentro de la burbuja será

$$p = H + p = 1,29 \text{ atm.}$$

§ 81. Presión bajo la superficie curva de un líquido (cualquiera que sea su forma). La expresión obtenida en el § 80 de la presión complementaria  $p$ ,

para el caso en que la superficie libre tenga forma de casquete esférico, puede hacerse extensiva a una superficie curva cualquiera. Para esto hay que introducir el concepto de *curvatura de una superficie en general*.

Tomemos una superficie curva cualquiera y levantemos en el punto  $O$  una perpendicular  $ON$  a esta superficie. Hagamos pasar por la normal  $ON$  un plano  $P_1$ . La línea de intersección de este plano con la superficie se llama *sección normal*.

En la esfera, cualquier sección normal es un arco de circunferencia  $A_1B_1$  (fig. 201), cuyo radio  $R$  coincide con el de aquella. La magnitud  $C = \frac{1}{R}$  nos da la curvatura de la esfera.

En una superficie curva cualquiera, diferentes secciones normales trazadas por un mismo punto  $O$ , nos darán diferentes curvas geométricas y, por consiguiente, distinta curvatura. En la fig. 201 se indican dos secciones normales diferentes, trazadas por un mismo punto  $O$ . Una de estas secciones nos da el arco  $A_1B_1$  cuyo radio de curvatura es  $OC_1 = R_1$  y la otra el arco  $A_2B_2$  con radio de curvatura  $OC_2 = R_2$ .

En la Geometría se demuestra que si por un punto  $O$  de una superficie curva cualquiera se

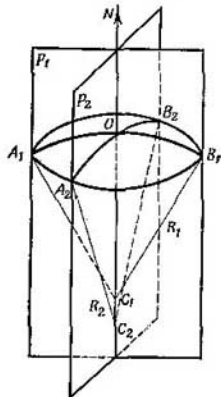


Fig. 201. Secciones normales de la superficie curva del líquido.

trazan dos secciones normales perpendiculares entre sí  $A_1B_1$  y  $A_2B_2$ , cuyos radios de curvatura respectivos sean  $R_1$  y  $R_2$ , la magnitud

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

tendrá el mismo valor para cualquier otro par de secciones normales que pasen por dicho punto y sean perpendiculares entre sí. Esta magnitud  $C$  recibe el nombre de *curvatura media de la superficie en el punto O*.

Elijamos ahora en la superficie curva del líquido (cualquiera que sea su forma) un punto  $O$  y tracemos por él dos secciones normales  $A_1B_1$  y  $A_2B_2$  perpendiculares entre sí cuyos radios sean respectivamente  $R_1$  y  $R_2$  (fig. 202). Aislamos en torno al punto  $O$  un pequeño cuadrilátero curvilíneo  $DEFG$ . Llamando  $\Delta l_1$  a la longitud del arco  $\overline{DE} = \overline{FG}$  y  $\Delta l_2$  a la del arco  $\overline{DG} = \overline{EF}$ , tendremos que el área de dicho cuadrilátero será  $\Delta S = \Delta l_1 \cdot \Delta l_2$ .

Los demás razonamientos serán idénticos a los que hicimos en el § 80 para el caso de la superficie esférica. La fuerza de la tensión superficial  $\Delta f_1$ , aplicada al borde  $DE$ , será

$$\Delta f_1 = \alpha \Delta l_1. \tag{1}$$

Para calcular la presión que actúa sobre el líquido por parte de la superficie curva hay que tener en cuenta la componente de la fuerza  $\Delta f_1$ , cuya dirección es paralela al radio  $OC_1$ . Por la fig. 202 tenemos que

$$\Delta f'_1 = \Delta f_1 \cdot \text{sen } \varphi_1. \tag{2}$$

Pero, aproximadamente,

$$\text{sen } \varphi_1 \cong \varphi_1 = \frac{\overline{OA_1}}{\overline{OC_1}}.$$

El arco  $\widehat{OA}_1 = \frac{\Delta l_2}{2}$  y el segmento  $OC_1$  es igual al radio  $R_1$  de la sección normal  $A_1B_1$ , entonces

$$\text{sen } \varphi_1 \cong \frac{\Delta l_2}{2R_1}.$$

Poniendo este valor de  $\text{sen } \varphi_1$  en (2) y aplicando (1), obtenemos

$$\Delta f'_1 = \alpha \Delta l_1 \Delta l_2 \frac{1}{2R_1}.$$

Teniendo en cuenta que  $\Delta l_1 \Delta l_2 = \Delta S$ , hallamos que

$$\Delta f'_1 = \alpha \Delta S \frac{1}{2R_1}.$$

En el borde  $FG$  actúa una componente igual que  $\Delta f'_1$ . De la misma manera hallamos que al borde  $DG$  está aplicada otra fuerza componente paralela al radio  $OC_1$ ,

$$\Delta f'_2 = \alpha \Delta S \frac{1}{2R_2}.$$

Otra componente igual  $\Delta f'_2$  tendremos en el borde  $EF$ . Todas estas fuerzas

Fig. 202. Determinación de la sobrepresión existente debajo de la superficie curvada del líquido.

componentes que actúan por los cuatro lados del cuadrilátero curvilíneo  $DEFG$  dan una resultante paralela al radio  $OC_1$

$$\Delta f' = \Delta f'_1 + \Delta f'_1 + \Delta f'_2 + \Delta f'_2 = 2\alpha \Delta S \frac{1}{2R_1} + 2\alpha \Delta S \frac{1}{2R_2},$$

de donde

$$\Delta f' = \alpha \Delta S \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

La magnitud encerrada en este paréntesis es la curvatura media de la superficie en el punto  $O$  y no depende, como dijimos antes, de las secciones normales  $A_1B_1$  y  $A_2B_2$ , perpendiculares entre sí, que se elijan.

La presión  $p$ , debida a la curvatura de la superficie libre del líquido, podemos hallarla dividiendo el valor de la fuerza  $\Delta f'$  por el área  $\Delta S$ , de donde

$$p = \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3)$$

Esta fórmula, que lleva el nombre de Laplace, da el valor de la presión complementaria  $p$ , debida a la curvatura de la superficie del líquido, cualquiera que sea su forma.

Si la forma es esférica,  $R_1 = R_2 = R$ , donde  $R$  es el radio de la esfera. De aquí que la presión complementaria  $p$  que se produce debajo de una superfi-

cie en forma de casquete esférico, según (3), sea:

$$p = \frac{2\alpha}{R},$$

que coincide con la fórmula (3) del § 80.

Examinemos también, como caso particular, la superficie de un cilindro de revolución. Tomemos como una de las secciones normales una generatriz del cilindro (fig. 203); esta sección será una recta, en la que  $R_1 = \infty$ . La otra

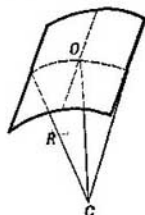


Fig. 203. Superficie cilíndrica.

sección, perpendicular a la primera, será una circunferencia, cuyo radio  $R_2$  será igual al radio  $R$  del cilindro.

De aquí se deduce que la presión complementaria  $p$  debajo de esta superficie cilíndrica será

$$p = \frac{\alpha}{R}. \quad (4)$$

§ 82. Fenómenos que se producen en el límite entre los cuerpos líquidos y los sólidos. Capilaridad. Cuando los líquidos están en contacto con un cuerpo sólido hay que tener en cuenta tanto las fuerzas que actúan entre las moléculas del mismo líquido, como las que actúan entre las moléculas del líquido y del sólido.

Aquí pueden ocurrir dos casos: 1) que las fuerzas que actúan entre las moléculas del mismo líquido sean mayores que las que lo hacen entre las moléculas de ambos cuerpos, y 2) que las fuerzas intermoleculares del líquido sean menores que las que actúan entre sus moléculas y las del cuerpo sólido.

En el primer caso se dice que el líquido *no moja al sólido*. En este caso, en la capa del líquido que está en contacto con el sólido la fuerza resultante está dirigida hacia el líquido. En condiciones de equilibrio la superficie del líquido se dispone perpendicularmente a esta fuerza y, como resultado, la superficie del líquido que no moja toma, junto a la pared vertical sólida, la posición que se indica en la fig. 204, a. Una gota de líquido que no moja toma, sobre una superficie horizontal sólida, la forma de esfera achatada (fig. 204, b).

El ángulo  $\vartheta$  que forma la tangente a la superficie del líquido con la superficie del cuerpo sólido se llama *ángulo de contacto* o *ángulo de capilaridad*. Cuando el líquido no moja, el ángulo de con-

tacto es obtuso:  $\vartheta \geq \frac{\pi}{2}$ . Si  $\vartheta = \pi$  se dice que *el líquido no moja en absoluto*.

En el segundo caso, cuando las fuerzas que actúan entre las moléculas del propio líquido (de cohesión) son menores que las que lo hacen entre éstas y las del sólido (de adherencia), se dice que *el líquido*

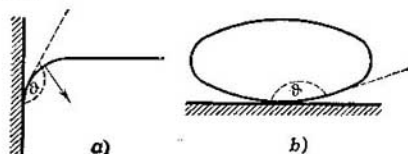


Fig. 204. Ángulo de contacto de un líquido que no moja.

*moja al cuerpo sólido*. En este caso, en la capa de líquido que está en contacto con el sólido, *la fuerza resultante está dirigida hacia el sólido*. En estas condiciones, el ángulo de contacto es agudo, es decir,  $\vartheta \leq \frac{\pi}{2}$ . Cuando  $\vartheta = 0$  se dice que *el líquido moja perfectamente*.

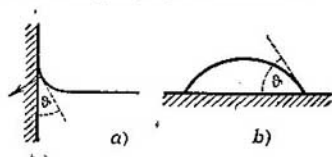


Fig. 205. Ángulo de contacto de un líquido que moja.

En la fig. 205, *a* se muestra la disposición de la superficie de un líquido que moja, junto a una pared vertical sólida, y en la fig. 205, *b*, el aspecto de una gota de líquido que moja, sobre una superficie horizontal.

Si la gota de líquido depositada sobre la superficie horizontal del cuerpo sólido moja perfectamente, se extenderá por dicha superficie. Las gotas de los líquidos que no mojan toman formas más o menos esféricas (que dependen de sus dimensiones) y se desplazan fácilmente por la superficie del cuerpo sólido.

Un mismo líquido puede mojar unos cuerpos sólidos y no mojar otros. Por ejemplo, el agua puede decirse que en la práctica moja perfectamente la superficie limpia del vidrio, pero no moja la parafina. El mercurio no moja al vidrio, pero moja una superficie de hierro limpia, etc.

Cuando un líquido que moja está contenido en un tubo cilíndrico estrecho, su superficie libre tiene forma cóncava (fig. 206, *a*), mientras que si se trata de un líquido que no moja, la forma de esta superficie será convexa (fig. 206, *b*). Las superficies líquidas curvas de esta especie reciben el nombre de *meniscos*.

Veamos el caso en que un tubo de pequeño diámetro está introducido por uno de sus extremos en el líquido que hay en un recipiente ancho. Supongamos que el líquido moja el material de que está hecho

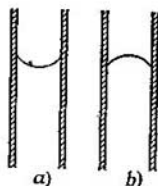


Fig. 206. Forma de los meniscos: a) de los líquidos que mojan, b) de los líquidos que no mojan.

el tubo. Entonces, el menisco que se forma dentro del tubo será cóncavo (fig. 207) y si la sección del tubo es circular, tendrá la forma de casquete esférico.

Debajo de la superficie cóncava del líquido, como dijimos en el § 80, se produce una presión complementaria negativa (depresión) [fórmula (3) del § 80]:

$$p = \frac{2\alpha}{R},$$

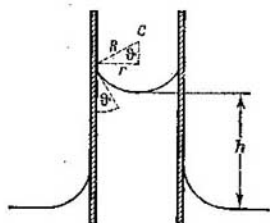


Fig. 207. Elevación capilar de un líquido que moja.

donde  $R$  es el radio de la superficie del líquido y  $\alpha$ , el coeficiente de tensión superficial.

Como quiera que debajo de la superficie libre plana del líquido que hay en la vasija ancha no existe presión complementaria, dicho líquido se eleva por el tubo hasta la altura  $h$  necesaria para que el peso de la columna de líquido equilibre la presión  $p$ . La presión que ejerce una columna de líquido de altura  $h$  es igual a  $\rho gh$ , donde  $\rho$  es la densidad del líquido y  $g$  la aceleración de la gravedad; de donde la condición de equilibrio tendrá la forma:

$$p = \frac{2\alpha}{R} = \rho gh. \quad (1)$$

Llamando  $r$  al radio del tubo y  $\theta$  al ángulo de contacto, de acuerdo con la fig. 207 tenemos:

$$R = \frac{r}{\cos \theta}.$$

Poniendo este valor de  $R$  en (1), hallamos

$$\frac{2\alpha \cdot \cos \vartheta}{r} = \rho g h,$$

de donde la altura a que se eleva el líquido será:

$$h = \frac{2 \cos \vartheta \cdot \alpha}{r \rho g}. \quad (2)$$

Poniendo el diámetro  $d = 2r$  en lugar de  $r$ , obtenemos:

$$h = \frac{4 \cos \vartheta \cdot \alpha}{d \rho g}. \quad (2a)$$

Por la fórmula (2) puede verse que la altura a que se eleva el líquido será tanto mayor, cuanto menor sea el radio  $r$  del tubo, es decir, cuanto más estrecho sea éste. Por esta razón, la elevación de los líquidos que mojan se nota mucho mejor en tubos muy estrechos.

Estos tubos estrechos suelen llamarse *capilares*, del latín *capillus*, que significa cabello, y el fenómeno de la variación de la altura del nivel de los líquidos que se observa en estos tubos se denomina *capilaridad*.

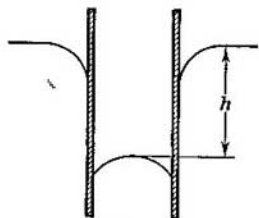


Fig. 208. Depresión capilar de un líquido que no moja.

Para un radio  $r$  dado del tubo capilar, la elevación será tanto mayor, cuanto mayor sea el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$ , más moje el líquido (menor sea el ángulo de contacto  $\vartheta$ ) y menor sea su densidad  $\rho$ . Si el líquido moja perfectamente ( $\vartheta = 0$ ) la fórmula (2) toma la forma siguiente:

$$h = \frac{2\alpha}{r \rho g}. \quad (2b)$$

Cuando el líquido no moja el material de que está hecho el tubo, el menisco que se forma dentro de este último es convexo; la presión complementaria que se produce es positiva y el nivel del líquido en dicho tubo es inferior al que tiene en la vasija ancha (fig. 208). La magnitud del descenso del nivel  $h$  de los líquidos que no mojan se determina por la misma fórmula (2) que la altura a que se elevan los líquidos que mojan.

La fórmula (2) puede utilizarse para calcular el coeficiente de tensión superficial  $\alpha$ . Para esto se procura elegir un material con respecto al cual el líquido moja perfectamente (o no moja en absoluto). En estas condiciones puede emplearse la fórmula (2b). Conociendo el radio  $r$  del tubo, la densidad  $\rho$  del líquido y midiendo la altura  $h$



a que este último se eleva (o desciende), se puede calcular directamente el valor de  $\alpha$ .

Los fenómenos capilares desempeñan un gran papel en la naturaleza y en la vida práctica. La infiltración del agua en el suelo y en toda clase de materiales porosos se debe a la capilaridad. También se funda en la capilaridad la acción de las mechas, la absorción del agua por el algodón hidrófilo, etc. La *flotación*, que tanto se emplea en la técnica, se basa en los fenómenos a que dan lugar los líquidos que mojan y no mojan. Esquemáticamente, el proceso de la flotación se reduce a lo siguiente: la mezcla de la roca muerta o ganga y del mineral que contiene, se tritura finamente y se remueve dentro de un líquido. Este líquido se elige de tal manera, que moje al mineral pero no a la ganga. A través del líquido se hacen pasar burbujas de aire. Estas burbujas se posan sobre los granitos de roca, que no están

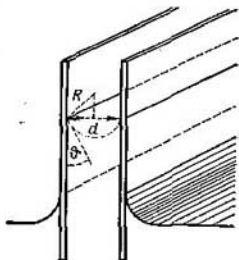


Fig. 209. Elevación de un líquido que moja entre dos láminas paralelas.

impregnados por el líquido, y los elevan a la superficie. Las partículas de mineral, mojadas por el líquido, se van al fondo. De esta forma se consigue separar el mineral de la ganga.

Examinemos ahora el caso de un líquido que se encuentra entre dos láminas paralelas separadas entre sí por una distancia  $d$  (fig. 209).

La superficie libre del líquido que moja tomará entre las láminas forma cilíndrica. La presión complementaria negativa debajo de esta superficie cilíndrica según la fórmula (4) del § 81 será

$$p = -\frac{\alpha}{R},$$

donde  $R$  es el radio del cilindro. Cuando el ángulo de contacto es  $\phi$ :

$$R = \frac{d}{2 \cos \phi} \quad \text{y} \quad p = -\frac{2\alpha \cos \phi}{d}.$$

Esta presión equilibra a la de una columna de líquido cuya altura es  $h$ :

$$\frac{2\alpha \cos \phi}{d} = \rho g h,$$

de donde la altura  $h$  a que se eleva el líquido será igual a

$$h = \frac{2 \cos \phi \cdot \alpha}{d \rho g}. \quad (3)$$

Comparando las fórmulas (2a) y (3) vemos que la altura a que se eleva el líquido que moja entre dos láminas paralelas separadas entre sí por una distancia  $d$ , es dos veces menor que la que alcanza en un tubo de diámetro  $d$ .

Resolvamos dos ejemplos de cálculo de la altura de elevación y de la profundidad de depresión capilares de los líquidos.

**Ejemplo 1.** Los diámetros de las ramas de un tubo de vidrio en U (fig. 210) son respectivamente iguales a 1 mm y 3 mm. ¿Qué diferencia habrá entre las alturas del agua en ambas ramas?

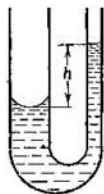


Fig. 210. Elevación del agua en la rama más estrecha de un tubo en U.

**Solución.** La depresión  $p_1$ , producida por la superficie cóncava del agua en la rama más delgada del tubo, se equilibra con la debida a la diferencia entre los niveles del agua (fig. 210) en dichas ramas y con la depresión  $p_2$ , que produce la curvatura de la superficie del agua que hay en la rama más ancha:

$$p_1 = h\rho g + p_2, \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la densidad del agua y  $g$  la aceleración de la gravedad. Suponiendo que el ángulo de contacto  $\phi = 0$ , por la fórmula (3) del § 80, tenemos:

$$p_1 = \frac{2\alpha}{r_1}, \quad p_2 = \frac{2\alpha}{r_2},$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son respectivamente los radios de los tubos que forman ambas ramas.

Poniendo en lugar de los radios los diámetros  $d_1 = 2r_1$  y  $d_2 = 2r_2$ , obtenemos

$$p_1 = \frac{4\alpha}{d_1}, \quad p_2 = \frac{4\alpha}{d_2}.$$

Poniendo estos valores de  $p_1$  y  $p_2$  en (4), resulta:

$$\frac{4\alpha}{d_1} = h\rho g + \frac{4\alpha}{d_2},$$

de donde

$$h = \frac{4\alpha}{\rho g} \left( \frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) = \frac{4 \cdot 73}{1 \cdot 980} \left( \frac{1}{0,1} - \frac{1}{0,3} \right) \text{ cm} \cong 2 \text{ cm}.$$

**Ejemplo 2.** Un tubo barométrico (fig. 211), lleno de mercurio, tiene su extremo inferior sumergido en una vasija ancha que contiene el mismo líquido. El diámetro de la sección interior del tubo es igual a 0,4 cm. La diferencia entre los niveles del mercurio es  $h = 758$  mm. ¿A qué es igual la presión atmosférica?

**Solución.** La presión atmosférica no puede medirse directamente por la altura de la columna de mercurio  $h$ , puesto que a la presión que ejerce la columna se suma la debida al menisco convexo que forma el mercurio en el tubo. Por lo tanto, la presión atmosférica  $P$  equilibra a la presión de la columna

de mercurio  $h$  y a la sobrepresión  $p$ :

$$P = h\rho g + p.$$

La sobrepresión  $p$  es

$$p = \frac{4\alpha |\cos \vartheta|}{d},$$

donde  $d$  es el diámetro del tubo y  $\vartheta$  el ángulo de contacto. De donde

$$P = h\rho g + \frac{4\alpha |\cos \vartheta|}{d}. \quad (5)$$

Si queremos expresar, como de costumbre, la presión atmosférica  $P$  en milímetros de mercurio, tendremos que determinar qué altura  $h'$  de la columna

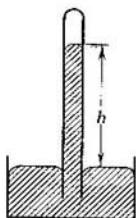


Fig. 211. Influencia de la capilaridad sobre la altura a que se eleva el mercurio en el tubo barométrico.

de mercurio ejercería una presión igual a la sobrepresión  $p$ . De la correlación

$$p = \frac{4\alpha |\cos \vartheta|}{d} = h'\rho g \text{ tenemos que } h' = \frac{4\alpha |\cos \vartheta|}{d\rho g},$$

donde hemos tomado el valor absoluto de  $|\cos \vartheta|$  porque  $h'$  debe ser positivo.

Llamemos  $H$  a la presión atmosférica medida en milímetros de mercurio, y entonces, en lugar de (5) tendremos:

$$H = h + h' = h + \frac{4\alpha |\cos \vartheta|}{d\rho g}. \quad (6)$$

Suponiendo que en el límite entre el mercurio y el vidrio el ángulo  $\vartheta = \pi$ , en lugar de (6) obtenemos: ]

$$H = h + \frac{4\alpha}{d\rho g}. \quad (6a)$$

Para el mercurio,  $\alpha = 540$  dinas/cm y  $\rho = 13,6$  g/cm<sup>3</sup>, de donde

$$H = 75,8 + \frac{4 \cdot 540}{0,4 \cdot 13,6 \cdot 980} \text{ cm} = 76,2 \text{ cm Hg.}$$

§ 83. Expansión de una gota por la superficie de un líquido. Películas monomoleculares. Veamos lo que ocurre con una gota (fig. 212) de un líquido determinado  $I$ , que se encuentra sobre la superficie  $CD$  de otro líquido más denso  $II$ . Llamemos  $\alpha_1$  a la tensión superficial del primer líquido y  $\alpha_2$  a la del segundo. En el límite entre ambos líquidos también actúa una tensión superficial, pero es diferente de las que corresponden a las superficies libres de ambos líquidos. Llamemos, pues,  $\alpha_{1,2}$  a la tensión superficial que existe en el límite entre los dos líquidos. En cada uno de los puntos de la circunferencia de la gota

se encuentran tres superficies delimitadoras. Por lo tanto, sobre cada unidad de longitud de dicha circunferencia actúan tres fuerzas de tensión superficial  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_{1,2}$ , dirigidas tangencialmente a las superficies correspondientes. Las fuerzas  $f_1$  y  $f_{1,2}$  tienden a estrechar la gota, mientras que la  $f_2$  la extiende. La forma de equilibrio de la gota será aquella en la cual la suma vectorial de las fuerzas  $f_1$  y  $f_{1,2}$  equilibre a la fuerza  $f_2$ . Evidentemente, esto es posible a condición de que  $f_2 < f_1 + f_{1,2}$ , de donde se deduce que el líquido *I* puede conservar su forma de gota sobre la superficie del líquido *II* si

$$\alpha_2 < \alpha_1 + \alpha_{1,2}.$$

Si la tensión superficial  $\alpha_2$  es tan grande, en comparación con las otras, que

$$\alpha_2 > \alpha_1 + \alpha_{1,2},$$

la resultante de las fuerzas  $f_1$  y  $f_{1,2}$  no podrá equilibrar a la fuerza  $f_2$ , cualquiera que sea la forma de la gota, y ésta se extenderá por la superficie del líquido *II*,

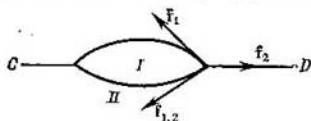


Fig. 212. Una gota de líquido poco denso *I* sobre la superficie de otro más denso *II*.

formando una película o capa muy delgada. Así, por ejemplo, se extienden por la superficie del agua muchos líquidos orgánicos (como el éter o el aceite de trementina). Con ciertos líquidos (como el benceno y los ácidos grasos) el fenómeno de la expansión se observa solamente en las primeras gotas que se depositan sobre la superficie del agua pura; las demás gotas no se extienden, sino que se mantienen sobre dicha superficie en forma de gotas estables. Esto se explica por el hecho de que las primeras gotas se disuelven parcialmente en el agua y con ello disminuyen tanto su tensión superficial que resulta posible el equilibrio de las demás gotas.

Langmuir estudió el comportamiento de películas líquidas muy delgadas sobre la superficie del agua, valiéndose del aparato que muestra la fig. 213. Este aparato está formado por una cubeta de bordes planos llena de agua pura; sobre la superficie del agua pueden desplazarse dos tiras de papel parafinado *A* y *B*. La tira *A* se puede desplazar libremente; la *B* está rigidamente unida al brazo de la balanza *CD*. Cuando la superficie del agua está limpia, los desplazamientos de la tira de papel *A* no influyen en absoluto sobre la posición de la tira *B*. Pero Langmuir disolvía un ácido graso (insoluble en el agua) en benceno y depositaba varias gotas de esta solución en la superficie del agua de la cubeta. El benceno se evaporaba y el ácido graso cubría la superficie del agua formando una tenue película.

Teniendo la precaución de que sobre la parte de la superficie del agua situada a la derecha de la tira *B* no caiga ácido graso, se consigue que la película de este ácido se encuentre solamente por uno de los lados de la tira *B* y comience a moverla con una fuerza *f*, que puede medirse con la balanza *CD*. Cualquier desplazamiento de la tira *A*, es decir, cualquier variación del área de la superficie de la película de ácido graso, produce una variación de la fuerza *f*.

Conociendo la concentración de la disolución y la cantidad de ella que se ha echado en el agua, se puede calcular el número de moléculas de ácido graso que hay en la superficie del agua. De aquí que, midiendo el área de la superficie del agua que se encuentra entre las tiras *A* y *B*, es fácil determinar el área  $\omega$  correspondiente a una molécula. Cuando se desplaza la tira *A*, el área  $\omega$  varía.

Langmuir midió la fuerza  $f_0$  correspondiente a la unidad de longitud de la tira *B* para diferentes valores de  $\omega$ . La variación de  $f_0$  en función de  $\omega$  se muestran

en la fig. 214. La parte hiperbólica de la curva  $QS$  corresponde a los valores de  $\omega$  relativamente grandes (mayores de  $20 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). A partir del punto  $S$  la curva tiene forma rectilínea y se eleva con gran inclinación hasta el punto  $H$ ;

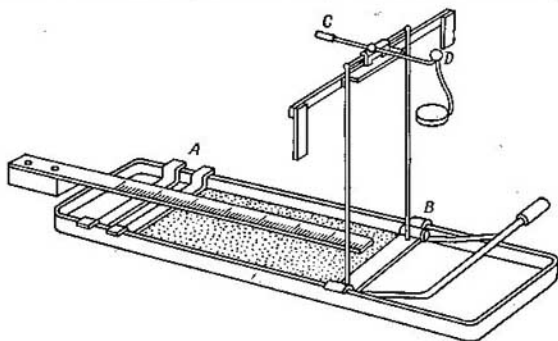


Fig. 213. Aparato para hallar la presión de la película superficial.

después se prolonga casi horizontalmente. El carácter de esta curva puede explicarse de la forma siguiente: cuando las  $\omega$  son mayores de  $20 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , la superficie correspondiente a una molécula es mayor que sus propias dimensiones. El conjunto de las moléculas del ácido graso que se encuentra en la superficie del agua forma una especie de gas bidimensional. Este gas bidimensional cumple las leyes generales de los gases.

La relación entre la fuerza  $f_0$  correspondiente a la unidad de longitud de la tira (análoga de la presión) y la superficie  $\omega$  que ocupa la molécula (análoga del volumen), cumple la ley

$$f_0 \omega = kT,$$

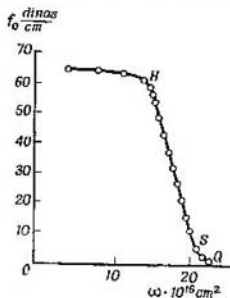


Fig. 214. Diagrama de las variaciones que experimenta la presión de la película superficial en dependencia de su área.

donde  $T$  es la temperatura absoluta de la película y  $k$  la constante de Boltzmann.

A partir del valor de  $\omega$  correspondiente al punto  $S$ , las moléculas se encuentran en contacto directo unas con otras. Ahora el conjunto de las moléculas del ácido graso forma sobre la superficie del agua una especie de cuerpo sólido bidimensional. Las moléculas de esta película sólida se encuentran formando una capa, por lo que esta película recibe el nombre de *monomolecular*. La recta  $SH$  representa la compresibilidad relativamente pequeña de la película monomolecular.

En los puntos situados a la izquierda de  $H$  tiene lugar la formación de pliegues en la película, los cuales originan dos y más capas moleculares.

La abscisa del punto  $S$  determina la superficie  $\omega_0$  correspondiente a una molécula, cuando las moléculas están apretadas entre sí en la superficie del agua. Los experimentos de Langmuir demostraron que a todos los ácidos grasos, comenzando por el ácido palmítico ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) y hasta el cerótico ( $C_{25}H_{51}COOH$ ), hay que atribuirles una misma superficie  $\omega_0 = 21 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. Como quiera que sus moléculas tienen el aspecto de largas cadenas, de distinta longitud para los diferentes ácidos, los resultados obtenidos pueden explicarse



Fig. 215. Disposición de las moléculas de los ácidos grasos formando una capa monomolecular sobre la superficie del agua.

por el hecho de que las largas moléculas de los ácidos grasos se encuentran en el agua en posición vertical, de forma que sus extremos con el grupo  $COOH$  están sumergidos, mientras que las cadenas de los hidrocarburos  $CH_3 - (CH_2)_n$  sobresalen del agua (fig. 215).

§ 84. **Evaporación de los líquidos.** Si un líquido se encuentra en un recipiente abierto, se evapora, es decir, pasa al estado gaseoso.

La evaporación tiene lugar a cualquier temperatura, pero, cualquiera que sea el líquido, su velocidad de evaporación aumenta al elevarse la temperatura.

El fenómeno de la evaporación, como ya dijimos, se explica por el hecho de que en los líquidos, lo mismo que en los gases, las moléculas tienen distintas energías, que pueden ser mayores o menores que la energía media, y cuyo valor depende de la temperatura  $T$ . Por esta razón, cualquiera que sea la temperatura  $T$  del líquido, existen en él moléculas tan rápidas que pueden vencer la atracción de las moléculas contiguas y, abriéndose paso a través de la capa superficial, escapan fuera de los límites del líquido. Cuanto más alta es la temperatura de éste, tanto mayor es el número de moléculas rápidas y, por consiguiente, mayor la evaporación.

Durante la evaporación se escapan del líquido las moléculas más rápidas, las cuales, al ocurrir esto, gastan una parte de su energía en realizar el trabajo necesario para librarse de las fuerzas de la cohesión intermolecular que las retiene dentro del líquido. De aquí se deduce, que la energía media de las moléculas que quedan en el líquido disminuye, es decir, el líquido se enfría.

Para mantener constante la temperatura del líquido durante la evaporación hay que comunicarle calor desde el exterior. Este calor se llama *calor de vaporización* y no se invierte en elevar la temperatura, sino en realizar el trabajo necesario para la evaporación.

Se entiende por *calor de vaporización*  $\lambda$  de un líquido, la cantidad de calor necesaria para transformar la unidad de masa de este líquido, a temperatura  $T$ , en vapor, sin que dicha temperatura varíe.

Generalmente el calor de vaporización se refiere a un gramo o a un kilogramo de líquido y depende de la temperatura de éste: cuando esta temperatura tiende a su valor crítico  $T_c$ , el calor de vaporización tiende a cero.

Si al líquido que se evapora no se le comunica calor del exterior, se enfría. En este hecho se basa un procedimiento para conseguir que descienda la temperatura: el líquido contenido en una vasija de paredes termoaislantes puede enfriarse bastante, haciendo que se evapore intensamente (véase el § 65).

Cuando el vapor se condensa y vuelve al estado líquido, sus moléculas se atraen entre sí y, como consecuencia, sus velocidades y, por consiguiente, sus energías cinéticas, aumentan. Esto hace que se caliente el líquido que se forma: el calor que se gastó en la evaporación se recupera al condensarse el vapor.

Si el líquido se calienta hasta la temperatura en que la tensión de sus vapores saturados se iguala con la presión exterior, la evaporación del líquido comienza a producirse no sólo en la superficie, sino en el seno de toda la masa líquida, en la cual empiezan a formarse burbujas de vapor. Esta evaporación tumultuosa recibe el nombre de *ebullición*. De esta forma, la temperatura de ebullición depende de la presión exterior a que está sometido el líquido. A la presión atmosférica (760 mm Hg) el agua hierve a  $100^\circ\text{C}$ ; cuando la presión es más baja hierve a menor temperatura y cuando aquella es más alta, a temperatura mayor.

Las burbujas de vapor que se forman durante la ebullición se engendran con mayor facilidad sobre las burbujas de aire que generalmente existen en el líquido y, sobre todo, adheridas a las paredes de la vasija.

Las burbujas de aire son centros en torno a los cuales comienza la ebullición. Los líquidos exentos de aire se pueden *recalentar*, es decir, calentar a temperaturas mayores que la de ebullición, sin que hiervan. Pero si en un líquido recalentado de este tipo se introducen unas partículas sólidas cualesquiera, a cuyas superficies se adhiere el aire, inmediatamente comenzará a hervir y su temperatura descomparará hasta la de ebullición.

Como quiera que la ebullición del líquido recalentado se produce tumultuosamente, por lo general se procura evitarla, lo que se consigue, por ejemplo, introduciendo en la vasija que lo contiene unos tubos capilares, dentro de los cuales se conservan fácilmente las burbujas de aire.

El calor de vaporización  $\lambda$  se emplea en el trabajo  $A$  que realizan las moléculas al pasar a través de la capa superficial del líquido y en el trabajo  $A'$ , relacionado con el aumento del volumen específico  $V_0$  de la substancia que se produce al pasar ésta del estado líquido al gaseoso:

$$\lambda = A + A'. \quad (1)$$

El espesor de la capa superficial, entre cuyos límites actúan las fuerzas de atracción moleculares, es una magnitud del orden del radio de acción molecular  $r$  (véase el § 78). Llamando  $\bar{f}$  a la fuerza media que actúa a lo largo de este radio de acción, obtenemos la expresión del trabajo que realiza una molécula al desprenderse:

$$\Delta A = \bar{f} \cdot r.$$

El trabajo  $A$  que efectúa la totalidad de las moléculas que se encuentran en la unidad de masa del líquido será:

$$A = n \cdot \Delta A = n \cdot \bar{f} r,$$

donde  $n$  es el número de moléculas que hay en la unidad de masa.

El trabajo  $A'$  es

$$A' = p (V'_0 - V_0),$$

donde  $V'_0$  es el volumen específico del vapor;  $V_0$ , el volumen específico del líquido, y  $p$ , la presión a que se efectúa la evaporación. Poniendo en (1) los valores de  $A$  y  $A'$ , hallamos:

$$\lambda = n\bar{f}r + p (V'_0 - V_0). \quad (2)$$

Esta correlación no permite calcular directamente el valor del calor de vaporización  $\lambda$ , puesto que seguimos sin conocer los valores de  $\bar{f}$  y de  $r$ , pero nos muestra que  $\lambda$  depende de la misma magnitud  $\bar{f}$ , de la acción intermolecular, que la tensión superficial. Al aumentar la temperatura disminuye la fuerza  $\bar{f}$  y la diferencia entre los volúmenes específicos del vapor  $V'_0$  y del líquido  $V_0$ , de donde, según (2), al aumentar la temperatura disminuye el calor de vaporización  $\lambda$ . Cuando la temperatura se aproxima a su valor crítico  $T_c$  la magnitud de la atracción molecular  $\bar{f}$  tiende a cero y, al mismo tiempo, desaparece la diferencia entre los volúmenes específicos del vapor  $V'_0$  y del líquido  $V_0$ , de donde, cuando  $T \rightarrow T_c$ , según (2), el calor de vaporización  $\lambda \rightarrow 0$ , lo que, como hemos dicho, ocurre en realidad.

Partiendo del segundo principio de la Termodinámica se puede establecer la relación que existe entre la tensión de los vapores saturados, la temperatura, el calor de vaporización y la variación del volumen específico al pasar el cuerpo del estado líquido al gaseoso. Supongamos para esto que, dentro de un cilindro y debajo de su pistón, se encuentra un líquido sobre el que hay cierta cantidad de su vapor saturado. Realicemos con esta mezcla un ciclo de Carnot reversible (véase el § 73). Sean  $T$  la temperatura inicial y  $p$  la tensión del vapor saturado a esta temperatura. Comencemos efectuando una expansión isotérmica. Al ocurrir esto, una masa determinada de líquido  $m$  se evapora y pasa al estado de vapor saturado, conservando la presión  $p$ . Es decir, la expansión se realiza a presión constante. En la gráfica (fig. 246) esta expansión se representa con la isobara  $AB$ . Para que esta expansión tenga lugar realmente a presión constante, hay que ceder a la mezcla el calor de vaporización

$$Q_1 = m\lambda. \quad (3)$$



El aumento del volumen es

$$\Delta V = m (V'_0 - V_0),$$

donde  $V'_0$  es el volumen específico del vapor y  $V_0$  el volumen específico del líquido. El trabajo realizado durante esta expansión isobárica es igual a

$$A_1 = p \cdot \Delta V = pm (V'_0 - V_0). \quad (4)$$

Después efectuamos una expansión infinitamente pequeña por vía adiabática (línea  $BC$ ), durante la cual el descenso de la temperatura será  $dT$  y el de la tensión del vapor saturado  $dp$ . Una vez conseguido esto, comprimimos la

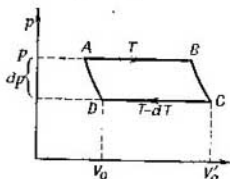


Fig. 216. Ciclo de Carnot efectuado con la mezcla de un líquido con su vapor saturado.

mezcla, a presión constante, en una magnitud  $\Delta V$ . Esta compresión está representada por la recta  $CD$  y tiene lugar a la presión,  $p - dp$  y a la temperatura  $T - dT$ , realizándose un trabajo

$$A_2 = -(p - dp) \Delta V = -(p - dp) m (V'_0 - V_0). \quad (5)$$

Y finalmente, cerremos el ciclo efectuando la compresión adiabática  $DA$ . Durante el ciclo se toma del foco caliente una cantidad de calor  $Q_1$  y se realiza un trabajo  $A$ . Despreciando los trabajos infinitesimales que tienen lugar en las transformaciones adiabáticas  $BC$  y  $AD$ , podemos considerar que  $A = A_1 + A_2$ .

El rendimiento del ciclo reversible de Carnot  $\eta' = \frac{A}{Q_1}$ , como dijimos en la pág. 319, no depende de la naturaleza del agente de transformación y es igual a  $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ , donde  $T_1$  es la temperatura del foco caliente (en nuestro caso  $T$ ) y  $T_2$  la temperatura del foco frío (en nuestro caso  $T - dT$ ). Por consiguiente:

$$\eta' = \frac{A_1 + A_2}{Q_1} = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}.$$

Poniendo en lugar de  $Q_1$ ,  $A_1$  y  $A_2$  sus valores, según (3), (4) y (5), obtenemos

$$\frac{m(V'_0 - V_0) dp}{m\lambda} = \frac{dT}{T}, \quad \text{o} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\lambda}{V'_0 - V_0}. \quad (6)$$

La fórmula (6) se conoce con el nombre de fórmula de *Clapeyron-Clausius* y relaciona la magnitud  $dp/dT$  (característica de la dependencia entre la tensión del vapor saturado y la temperatura), con el calor de vaporización  $\lambda$ , la variación del volumen específico  $V'_0 - V_0$  y la temperatura  $T$ . La estructura de esta fórmula no depende de la naturaleza del líquido.

§ 85. Disoluciones. Presión osmótica. Como es sabido, las sustancias sólidas, hablando en términos generales, se disuelven en los líquidos formando con ellos un medio perfectamente homogéneo (llamado

solución). No obstante, la disolución no es una simple mezcla semejante a la de los gases que no reaccionan químicamente entre sí. D. Mendeléiev, como resultado de amplias investigaciones, que llevó a cabo en los años 1865-1887, demostró que el volumen de la solución no es igual a la suma de los volúmenes del disolvente y del soluto. El proceso de disolución va acompañado de desprendimiento o de absorción de calor. Mendeléiev estableció la existencia de puntos singulares correspondientes a determinadas correlaciones en peso entre el soluto y el disolvente. Todo esto indica la existencia de acciones energéticas entre las moléculas del disolvente y del soluto y aproxima las soluciones a las combinaciones químicas. No obstante, en las soluciones diluidas los efectos indicados juegan escaso papel. En adelante nos limitaremos a estudiar soluciones tan diluidas, que a cada molécula de soluto corresponda un gran número de mo-

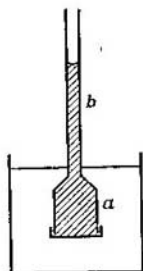


Fig. 217. Determinación de la presión osmótica valiéndose de una membrana semipermeable.

léculas de disolvente. En estas soluciones las moléculas de la sustancia disuelta están muy separadas entre sí, la interacción entre ellas es muy débil y su conjunto forma algo semejante a un gas. Sin embargo, con respecto a un gas real existe la diferencia de que el movimiento de las moléculas de la sustancia disuelta se ve dificultado, por encontrarse entre ellas las moléculas del disolvente, con las cuales chocan constantemente. A esto se debe que el coeficiente de difusión de la sustancia disuelta sea mucho menor que el coeficiente de difusión de los gases.

La energía cinética media del movimiento térmico de las moléculas, tanto del disolvente como del soluto, es la misma que en un gas a igual temperatura  $T$ : a cada grado de libertad corresponde por término medio una energía:

$$\bar{w} = \frac{1}{2} kT,$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann.

El conjunto de las moléculas del soluto, por su semejanza con un gas, deberá ejercer una presión (véase el § 46)

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

donde  $n_0$  es el número de moléculas de soluto en la unidad de volumen de la solución. Esta presión  $p$  se llama *osmótica*.

Pero el hecho de que en el líquido disolvente exista una enorme presión interna, debida a la película superficial, impide que la presión osmótica pueda observarse directamente.

La presión osmótica  $p$  es análoga a la presión parcial de un gas cualquiera, que esté mezclado en pequeña cantidad con otro gas a gran presión  $p$ . Por esto, el método de observación de la presión osmótica debe ser el mismo que se emplea para observar la presión parcial de un gas. En el § 47 describimos un experimento en el cual un tabique de platino caldeado, permeable a las moléculas de hidrógeno e impermeable para las de argón, hizo posible la medición directa de la presión parcial del hidrógeno. De manera análoga puede descubrirse la presión osmótica, siempre que se encuentre un tabique que permita el paso de las moléculas del disolvente e impida el de las moléculas del soluto. Estos tabiques se llaman membranas *semipermeables*. Por ejemplo, en el caso de una solución de azúcar, la vejiga de un animal es permeable para las moléculas de agua e impermeable para las de azúcar, de donde se deduce que puede ser empleada para observar y medir la presión osmótica de las soluciones de azúcar.

El esquema del experimento que sirve para observar la presión osmótica está representado en la fig. 217. En un recipiente con agua pura está sumergida una vasija pequeña  $a$ , que tiene por fondo una vejiga semipermeable. A la parte superior de la vasija  $a$  se sujeta un tubo largo y delgado  $b$ . Dentro de esta vasija hay una solución de azúcar. De forma análoga a como en el experimento representado en la fig. 114 el hidrógeno entraba en el recipiente de platino en más cantidad que salía, aquí, en la vasija  $a$  entra más agua, a través de la membrana semipermeable, que sale. Este exceso de agua que penetra hace que suba el nivel de la solución en el tubo  $b$ , hasta que la presión hidrostática de esta columna de líquido iguala a la presión osmótica («parcial») del azúcar disuelto.

De la fórmula (1) se deduce que la presión osmótica debe cumplir a correlación de Mendeléiev-Clapeyron:

$$p = \frac{m}{\mu \cdot V} RT, \quad (2)$$

donde  $m$  es la masa de la substancia disuelta;  $\mu$ , su peso molecular;  $V$ , el volumen de la solución y  $R$ , la constante de los gases.

Introduciendo la magnitud

$$C = \frac{m}{V},$$

que representa la concentración de la disolución (igual numéricamente a la masa de soluto contenida en la unidad de volumen de la solución), podemos escribir la fórmula (2) como sigue:

$$p = \frac{C}{\mu} RT. \quad (3)$$

La fórmula (3) aplicada a la presión osmótica recibe el nombre de *fórmula de Van't Hoff*. De esta fórmula se deduce: 1) que para un soluto dado, a temperatura constante, la presión osmótica  $p$  es directamente proporcional a la concentración  $C$ ; 2) que para un soluto dado, si la concentración no varía, la presión osmótica  $p$  es directamente proporcional a la temperatura absoluta de la disolución  $T$ ; 3) que para diferentes solutos, cuyas concentraciones y temperaturas sean iguales, la presión osmótica  $p$  es inversamente proporcional al peso molecular.

Para un gran número de soluciones diluidas la fórmula de Van't Hoff (3) se cumple con bastante fidelidad. Pero hay toda una serie de soluciones, como, por ejemplo, las soluciones de sales inorgánicas, cuyas presiones osmóticas son considerablemente mayores que las calculadas por la fórmula (3).

Esto se explica por el hecho de que las moléculas de estas sustancias se descomponen en varias partes al disolverse (*disociación*), y, por consiguiente, aumenta el número de partículas  $n_0$  contenidas en la unidad de volumen del disolvente y, de acuerdo con la fórmula (1), aumenta la presión.

Las soluciones que cumplen la fórmula (3) no son conductoras de la corriente eléctrica, mientras que las soluciones que tienen mayores presiones osmóticas son conductoras (*electrólitos*, véase el t. II). De aquí se deduce que las moléculas al disolverse se disocian no en partes neutras, sino en partes con carga eléctrica (iones).

Los fenómenos relacionados con la presión osmótica desempeñan un gran papel en la naturaleza, sobre todo en los procesos que tienen lugar en los organismos vivos.

Para tener idea de la magnitud de las presiones osmóticas, examinemos los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 1.** En 1 l de agua hay disueltos 34 g de azúcar de caña ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) a la temperatura de  $27^\circ C$ . Hallar el valor de la presión osmótica.

**Solución.** Por la fórmula (2):

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V};$$

aquí la magnitud  $R$  es la constante de los gases, igual a  $0,082$  l atm/grado mol. El peso molecular  $\mu$  lo hallamos por medio de la fórmula química del azúcar de caña dada y sabiendo que los pesos atómicos del hidrógeno (H), del carbono (C) y del oxígeno (O) son iguales respectivamente a 1, 12 y 16, de donde  $\mu = 342$ . Partiendo de estos valores numéricos, tenemos:

$$p = \frac{34}{342} \cdot \frac{0,082 \cdot 300}{1} \text{ atm} \approx 2,46 \text{ atm.}$$

Vemos, pues, que la presión osmótica llega a alcanzar valores del orden de varias atmósferas.

**Ejemplo 2.** Determinar en qué relación aumenta la presión osmótica ocasionada por la disociación de las moléculas del soluto, teniendo en cuenta que una parte  $x$  de la totalidad de sus moléculas se disocia en  $i$  partículas cada una.

**S o l u c i ó n.** Llamemos  $n_0$  al número de moléculas de soluto por unidad de volumen, suponiendo que no se produce la disociación. Pero si una parte  $\kappa$  de las moléculas del soluto se disocia en  $i$  partes cada una, el número de partículas que se encuentran en la unidad de volumen será:

$$n'_0 = n_0 \kappa i + (1 - \kappa) n_0 = [1 + \kappa (i - 1)] n_0.$$

Como la presión es proporcional al número de partículas por unidad de volumen, tendremos que, como resultado de la disociación, la relación en que aumenta la presión será:

$$\frac{p'}{p} = \frac{n'_0}{n_0} = 1 + \kappa (i - 1). \quad (4)$$

En las soluciones muy diluidas la disociación suele ser total, es decir, que se disocian todas las moléculas. En este caso  $\kappa = 1$  y la fórmula (4) toma la forma:

$$\frac{p'}{p} = i.$$

Si, por ejemplo, todas las moléculas se disocian en dos partes,  $i = 2$  y  $p' = 2p$ , es decir, como resultado de la disociación la presión se duplicará. **E j e m p l o 3.** Determinar en qué medida se disocian las moléculas de sal común NaCl cuando en 1 l de agua, a la temperatura de  $27^\circ \text{C}$ , se disuelven 2,92 g de sal, sabiendo que en estas condiciones la presión osmótica resultó ser igual a 1,75 atm.

**S o l u c i ó n.** Llamemos  $p'$  a la presión osmótica que se observa de hecho en la disolución de sal común y  $p$  a la presión que existiría en ella si no se produjera la disociación. Entonces, basándonos en la fórmula (4), deducida al resolver el ejemplo anterior, tendremos:

$$p' = p [1 + \kappa (i - 1)].$$

Según las condiciones,  $i = 2$ , de donde

$$p' = p (1 + \kappa).$$

Resolviendo esta igualdad con relación a  $\kappa$ , hallamos:

$$\kappa = \frac{p'}{p} - 1. \quad (5)$$

Por la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V}.$$

Poniendo este valor de  $p$  en (5), obtenemos:

$$\kappa = \frac{p' \mu V}{m R T} - 1.$$

Sustituyendo las letras por sus valores numéricos, hallamos que

$$\kappa \approx 0,44,$$

es decir, el 0,44 de la totalidad de las moléculas de sal común están disociadas.

**§ 86. Presión de los vapores saturados sobre las superficies curvas de los líquidos y sobre las disoluciones.** Veamos cómo depende la presión del vapor saturado de un líquido de la curvatura de la

superficie de éste. Supongamos que una determinada cantidad de líquido se encuentra en un recipiente cerrado y que sobre este líquido hay vapor saturado. La presión del vapor saturado sobre la superficie del líquido, a una temperatura dada  $T$ , tiene un valor perfectamente determinado  $p$ . Esta presión disminuye al aumentar la altura, de acuerdo con la fórmula barométrica (véase el § 51).

Figurémonos que en el líquido se introduce el extremo de un tubo capilar  $A$  (fig. 218) y admitamos que el material de que está hecho este tubo es de los que el líquido moja perfectamente. En este

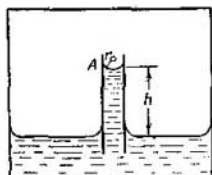


Fig. 218. La tensión del vapor saturado a la altura  $h$  es menor que al nivel del líquido en el recipiente.

caso, el menisco del líquido será una superficie cóncava en forma de hemisferio de radio  $r$ , igual al radio del tubo capilar. El líquido se elevará por el tubo hasta la altura  $h$ , y, según la fórmula (2b) del § 82,

$$h = \frac{2\alpha}{r\rho g}, \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de tensión superficial del líquido y  $\rho$ , su densidad.

Admitamos que la presión del vapor saturado sobre la superficie cóncava del líquido, en el tubo capilar, tiene el mismo valor  $p$  que sobre la superficie plana del líquido del recipiente. En este caso, el vapor que se desprende de la superficie cóncava en el tubo capilar, que se encuentra a una altura  $h$  sobre el nivel del líquido en la vasija, estará a mayor presión que el vapor que lo rodea, puesto que este último, debido a la disminución que experimenta la presión al aumentar la altura, tendrá una presión  $p' < p$ . Los vapores más densos que se generan pueden realizar un trabajo al expandirse, pero este trabajo resultaría producido a expensas de un solo foco calorífico con temperatura  $T$ , sin necesidad de foco frío, lo cual, según el segundo principio de la Termodinámica, es imposible. Por lo tanto, debemos reconocer que la presión del vapor saturado sobre la superficie cóncava del líquido es igual a la presión  $p'$  del vapor que lo rodea, puesto que únicamente a esta presión puede establecerse el equilibrio entre el vapor y el líquido que hay en el tubo capilar.

El valor de  $p'$  podría determinarse por la fórmula barométrica, pero como la altura  $h$  es muy pequeña, se puede admitir que la diferencia  $p - p'$  es igual, aproximadamente, a la presión que ejercería una columna homogénea de vapor de altura  $h$  y densidad  $\rho_0$ , siendo  $\rho_0$  la densidad del vapor saturado del líquido en cuestión a la temperatura  $T$ , de donde

$$p - p' = hg\rho_0.$$

Poniendo aquí el valor de  $h$  obtenido por la fórmula (1), hallamos

$$p - p' = \frac{2\alpha}{r} \cdot \frac{\rho_0}{\rho},$$

de donde

$$p' = p - \frac{2\alpha}{r} \cdot \frac{\rho_0}{\rho}. \quad (2)$$

Como vemos por la fórmula (2),  $p' < p$ , es decir, la presión del vapor sobre una superficie cóncava es menor que sobre una superficie plana. Cuanto menor sea el radio de curvatura  $r$  de la superficie libre, tanto mayor será la diferencia entre  $p'$  y la presión del vapor saturado  $p$  que se encuentra sobre la superficie plana.

Examinando el caso de un líquido que no moja al tubo capilar, obtendremos en dicho tubo un menisco convexo y una depresión en el nivel del líquido, con respecto al que se encuentra en la vasija. De aquí podemos deducir, por medio de razonamientos análogos a los del caso anterior, que la presión del vapor saturado  $p''$  sobre la superficie convexa es mayor que sobre la plana. La presión  $p''$  será:

$$p'' = p + \frac{2\alpha}{r} \cdot \frac{\rho_0}{\rho}. \quad (2a)$$

De este último resultado se deduce que la presión del vapor saturado sobre las gotas esféricas es mayor que sobre la superficie plana del líquido, y tanto mayor, cuanto menor sea el radio de dichas gotas. Las gotas de radios diferentes rodeadas de vapor no pueden encontrarse en equilibrio. En estas condiciones las gotas menores se evaporan, mientras que sobre las gotas grandes se condensa el vapor hasta que desaparezcan las menores por completo.

Comparemos ahora la presión del vapor saturado sobre una disolución, con la presión de este mismo vapor sobre el disolvente puro.

Ya a finales del siglo pasado Raoult, basándose en numerosas mediciones llevadas a cabo principalmente con sustancias orgánicas, demostró que la presión del vapor saturado  $p'$  de un disolvente sobre la solución de una sustancia no volátil, es menor que la presión  $p$  que dicho vapor ejerce sobre el disolvente puro a la misma temperatura. Por ejemplo, la presión del vapor de agua saturado sobre una solución acuosa de azúcar, es menor que la que este mismo vapor ejerce sobre el agua pura a la misma temperatura. Llamemos  $v'$

al número de moléculas de la sustancia disuelta en  $v$  moles de disolvente puro; entonces, según la ley establecida por Raoult, el descenso relativo de la presión del vapor saturado  $\frac{p-p'}{p}$  será

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{v'}{v+v'} \quad (3)$$

La ley de Raoult puede deducirse estudiando la transformación cerrada siguiente:

1) en el recipiente *A* (fig. 219) evaporamos un mol de disolvente puro a la presión del vapor saturado  $p$ . El volumen del vapor saturado producido lo designamos por  $V_0$ ;

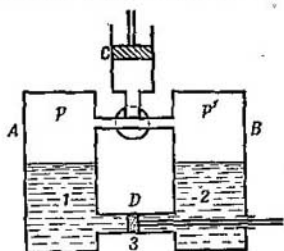


Fig. 219. Esquema para deducir la fórmula del descenso de la tensión del vapor saturado sobre una disolución.

2) valiéndonos de la bomba *C*, producimos la expansión del vapor hasta un volumen  $V'_0$ , que corresponde a la presión  $p'$  que tiene el vapor saturado sobre la solución;

3) en el recipiente *B* condensamos, incorporándolo a la solución, un mol de vapor, que se encontraba a la presión  $p'$ .

Estas tres transformaciones se realizan por vía isotérmica, a una misma temperatura  $T$ ;

4) por medio de un pistón semipermeable hacemos pasar un mol de disolvente desde la solución al disolvente puro.

La suma de los trabajos realizados durante esta transformación cerrada debe ser igual a cero; de lo contrario no se cumpliría el segundo principio de la Termodinámica, puesto que toda la transformación se realiza con un solo depósito de calor a la temperatura  $T$ .

Puede comprobarse fácilmente que los trabajos realizados durante las transformaciones 1) y 3) son de igual magnitud y signos contrarios, de manera que al sumar los trabajos de toda la transformación se excluyen entre sí.

El trabajo de expansión del vapor con la bomba *C* es (véase el § 71)

$$A_1 = RT \ln \frac{p'}{p}.$$



Determinemos además el trabajo que se emplea en hacer pasar el mol de disolvente de la solución al recipiente que contiene disolvente puro. Para esto hay que desplazar el pistón semipermeable  $D$  el espacio necesario para que el volumen  $\Delta V$  de disolvente pase a través de él. Como al hacer esto el pistón se moverá contra la presión osmótica  $P$ , se realizará un trabajo

$$A_2 = P \cdot \Delta V.$$

$\Delta V$  es el volumen de un mol de disolvente puro, de donde  $\Delta V = \frac{\mu}{\rho}$ , siendo  $\mu$  el peso molecular del disolvente y  $\rho$  su densidad. De aquí

$$A_2 = P \frac{\mu}{\rho}.$$

La condición exigida  $A_1 + A_2 = 0$  nos da:

$$P \cdot \frac{\mu}{\rho} = -RT \ln \frac{p'}{p},$$

de donde obtenemos la presión osmótica  $P$

$$P = \frac{\rho}{\mu} RT \ln \frac{p}{p'}. \quad (4)$$

Esta expresión puede transformarse. Escribamos para ello la expresión  $\ln \frac{p}{p'}$  de la forma siguiente:

$$\ln \frac{p}{p'} = \ln \left( 1 + \frac{p-p'}{p'} \right);$$

y como la variación de la presión  $p - p'$  es pequeña,  $\frac{p-p'}{p'}$  será mucho menor que la unidad, de donde

$$\ln \left( 1 + \frac{p-p'}{p'} \right) \approx \frac{p-p'}{p'}.$$

Haciendo esta sustitución aproximada en la fórmula (4) tenemos:

$$P = \frac{\rho}{\mu} RT \frac{p-p'}{p'}. \quad (5)$$

Esta fórmula permite calcular el valor de la presión osmótica por el descenso de la presión del vapor saturado sobre la disolución, en lugar de medirlo empleando una membrana semipermeable como se describe en el § 85.

Por la fórmula de Mendeléiev-Clapeyron la presión osmótica  $P$  es igual a

$$P = \frac{m'}{\mu'} \frac{RT}{V}.$$

Aquí  $m'$  es la masa de la sustancia disuelta;  $\mu'$ , su peso molecular, y, por consiguiente,  $m'/\mu'$  es igual al número de moles de soluto, es decir, igual a  $v'$ . De donde

$$P = v' \frac{RT}{V}.$$

Por otra parte,  $\frac{p}{\mu} = \frac{m}{\mu V}$ , donde  $m$  es la masa del disolvente y  $\mu$ , su peso molecular, de donde

$$\frac{p}{\mu} = v \frac{1}{V},$$

donde  $v$  es el número de moles del disolvente. Poniendo estos valores de  $P$  y  $p/\mu$  en (5), obtenemos:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{v'}{v}, \text{ de donde } \frac{p-p'}{p} = \frac{v'}{v+v'}.$$

que es la expresión de la ley de Raoult (3).

## CAPITULO X

### Sólidos

§ 87. **Cuerpos cristalinos y amorfos.** Los cuerpos sólidos se dividen en dos tipos que se diferencian uno de otro muy sensiblemente por sus propiedades físicas, a saber: 1) *cristalinos* y 2) *amorfos*.

El rasgo fundamental del estado cristalino de la substancia es la *anisotropía*, según la cual, un cuerpo homogéneo tiene diferentes

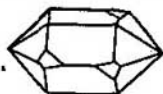


Fig. 220. Cristal de cuarzo.

*propiedades en diferentes direcciones.* Por ejemplo, el coeficiente de dilatación térmica de un cuerpo cristalino es diferente según las distintas direcciones; en las distintas direcciones son diferentes las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas de los cristales. El rasgo exterior más característico del cristal es su forma geométrica

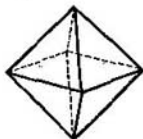


Fig. 221. Cristal de alumbre.

regular. Todos conocen las formas geométricas regulares de las figuras ornamentales (arabescos) que forman los cristales de hielo al helarse el agua en la superficie de los vidrios de las ventanas, y las formas regulares que se observan en los copos de nieve. Los cristales están limitados por caras planas que concurren en las aristas y en los vértices. Generalmente las caras se disponen simétricamente unas respecto a las otras. El cuarzo, por ejemplo, forma cristales que representan prismas hexagonales terminados en pirámides hexagonales (fig. 220); los alumbres cristalizan en octaedros (fig. 221); la sal gema, en cubos, etc. Los ángulos formados por las caras de diferentes ejemplares de una misma substancia cristalina son rigurosamente iguales (constantes). Por ejemplo, en los cristales de cuarzo,

el ángulo entre las caras del prisma y de la pirámide siempre es igual a  $38^{\circ}13'$ .

Los cuerpos sólidos amorfos son *isotropos* (*isótropos*), es decir, tienen las mismas propiedades en todas las direcciones.

Los cristales tienen orientados de determinada manera ciertos planos, por los cuales muchos de ellos se fragmentan fácilmente. Por ejemplo, los cristales de la sal gema se resquebrajan (exfolian) según planos perpendiculares (crucero), de tal manera que los trocitos de sal gema después del resquebrajamiento tienen forma de paralelepípedos; la mica se exfolia fácilmente formando placas delgadas.

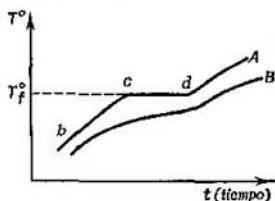


Fig. 222. Curvas de la variación de la temperatura según el tiempo al fundir un cuerpo cristalino (A) y otro amorfo (B).

En cambio, los cuerpos amorfos siempre ofrecen superficies irregulares de ruptura; de un trozo de vidrio, al romperse, se forman trocitos de forma completamente irregular y casual.

También es diferente el comportamiento de los cuerpos cristalinos y amorfos al fundirse, es decir, al pasar del estado sólido al líquido. Todo cuerpo cristalino tiene una temperatura determinada (punto) de fusión. En la fig. 222, la curva A representa la variación de la temperatura en función del tiempo al fundir un cuerpo cristalino calentándolo uniformemente. La parte  $bc$  de la curva representa el calentamiento del cristal al estado sólido. Al alcanzar el punto de fusión  $T_f$ , la temperatura deja de subir debido a que todo el calor que se aplica al cuerpo se invierte en el paso del estado sólido al líquido (*calor de fusión*). El punto  $d$  corresponde al momento en que el cuerpo ha pasado por completo al estado líquido. La rama de la curva (ascendente) que sigue, corresponde al calentamiento del líquido. Un ejemplo de esta clase de fusión\* nos lo da el hielo: la temperatura del hielo al derretirse se conserva invariablemente igual a  $0^{\circ}\text{C}$  mientras todo el hielo no se transforme en agua. El cuerpo amorfo no presenta en la curva que representa la variación de la temperatura en función del tiempo (curva B de la fig. 222), más que una suave desviación que corresponde al intervalo de reblandecimiento; el cuerpo pasa del estado sólido al líquido de un modo continuo.

\* Esta clase de fusión se llama también en español «fusión brusca, franca o normal», a diferencia de la «fusión pastosa» de los cuerpos amorfos. (N. del T.)

Esta circunstancia aproxima los cuerpos sólidos amorfos a los líquidos de gran viscosidad.

Como modelos de cuerpos amorfos pueden servir el vidrio, las diferentes materias vidriosas, el alquitrán, los betunes, etc.

El estado vidrioso surge a veces al enfriar una substancia cristalina previamente fundida. Al enfriarla lentamente, la temperatura puede llegar a ser inferior a la de fusión (solidificación) sin que el calor de fusión se desprenda y pase la substancia a la fase de cristalización. En este caso, no obstante, la viscosidad se eleva tanto que el cuerpo deja de ser líquido en el sentido común de la palabra y se hace vidrioso. Esta substancia se denomina *líquido sobrefundido* (o *sobrecongelado*). El líquido sobrefundido es inestable: con el tiempo se produce en él el proceso de cristalización.

Ultimamente se ha prestado una atención particular a los cuerpos amorfos de compuestos orgánicos que forman los llamados *polímeros*. En ellos, las moléculas de cuerpos más sencillos (monómeros) se combinan entre sí formando cuerpos más complejos. Por ejemplo, el etanal (aldehído acético o acetaldehído)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  (cuerpo sencillo o monómero) da el paraldehído, en el cual cada molécula consta de tres moléculas de etanal  $(\text{CH}_2 \cdot \text{CHO})_3$ . Puede haber un alto grado de polimerización cuando en un grupo, generalmente de cadena, se unen hasta varios millares de moléculas sencillas. El correspondiente cuerpo sólido amorfo representa un ovillo de estas moléculas en cadena. Como ejemplos de polímeros pueden servir los cauchos naturales y sintéticos y otros plásticos.

A primera vista puede parecer que el número de cuerpos cristalinos es poco numeroso. Pero en la realidad, tienen estructura cristalina no sólo los cuerpos que presentan una anisotropía y una simetría exterior fáciles de observar. Directa y exteriormente, la estructura cristalina se observa sólo en los cristales grandes e independientes, como son los cristales naturales de cuarzo (cristal de roca), los trocitos de sal gema, etc. Estos cristales independientes se llaman *monocristales*. La mayoría de los cuerpos sólidos tiene *estructura policristalina*. Los polvos de las sales son un conjunto de cristales microscópicos. De la solución de cualquier sal se puede cultivar artificialmente un monocristal grande de esta sal.

*Todos los metales tienen también estructura policristalina.* Los cristales individuales del metal se mantienen unos junto a otros por las fuerzas moleculares de manera que todo el agregado de estos pequeños cristales forma un trozo de metal, que a simple vista parece uniforme. Debido a la arbitraria orientación de los cristales individuales, el trozo de metal, en su conjunto, no revela propiedades anisotrópicas, aunque los cristales individuales que lo forman son anisótropos.

La estructura policristalina de los metales puede ponerse al descubierto al examinar una superficie pulida del metal. A veces

los cristales son tan grandes que pueden observarse a simple vista; otras veces se pueden ver solamente al microscopio.

Ultimamente se han elaborado métodos de obtención de monocristales de diferentes metales. La mayor parte de los monocristales se obtiene enfriando la substancia fundida. Al enfriarse, en la masa fundida se forman generalmente varios centros de cristalización (núcleos o gérmenes). Los cristales pequeños que surgen en estos centros crecen en distintas direcciones a diferentes velocidades acreando la formación de la estructura policristalina. Para obtener un monocristal hay que crear las condiciones necesarias para que crezca solamente un núcleo. Inoculando en la substancia fundida un germen (un pequeño cristal) y enfriando muy lentamente el recipiente, en su parte inferior se pueden obtener monocristales metálicos de notables dimensiones (por ejemplo, en forma de barra de más de 20 cm de longitud).

En la forma más general, la simetría de los cristales la estudió E. S. Fiódorov, que demostró la existencia de 230 diferentes disposiciones de las partículas en los cristales (grupos espaciales). Además, Fiódorov estableció la relación existente entre la simetría y la composición química de los cristales y elaboró el método del análisis cristalográfico.

La simetría exterior del cristal es el resultado de la disposición simétrica de las partículas de que consta. Esta idea fue enunciada ya a fines del siglo XVIII. En la actualidad se ha demostrado directamente que los átomos se colocan simétricamente unos respecto a otros en los cristales formando una red espacial. Esta demostración se basa en la posibilidad de obtener la difracción de los rayos X en la red cristalina (véase el t. III).

Cada átomo que forma un cuerpo sólido, se halla bajo la acción de las fuerzas de interacción de todos los átomos vecinos. Al disponerse los átomos según los ángulos (vértices) de una red espacial determinada, las fuerzas que actúan sobre cada uno de ellos, se compensan mutuamente, y los átomos se hallan en equilibrio. Esta disposición de los átomos corresponde al mínimo de su energía potencial mutua, lo cual condiciona la solidez de todo el cristal.

De esta manera tenemos que el cristal representa una compleja construcción arquitectónica cuya solidez viene condicionada por la simetría interna.

Las fuerzas de interacción entre los átomos que forman el cristal tienen diferentes caracteres. En los cristales de las sales, los átomos llevan cargas eléctricas y son iones. Los iones positivos (cationes) y los negativos (aniones) se alternan de manera que el cristal, en su conjunto, es neutro. En esta clase de red iónica, que se denomina heteropolar, las fuerzas de interacción entre las partículas son, por lo común, electrostáticas.

En la fig. 223 se representa la red cúbica de la sal gema ( $\text{NaCl}$ ); esta red es simple y pertenece al sistema regular (cúbico). Los átomos de sodio se representan con circulitos negros y llevan cargas positivas

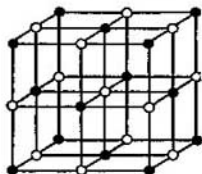


Fig. 223. Red cúbica de la sal gema.

de electricidad, es decir, son iones positivos (cationes). Los átomos de cloro, representados por circulitos blancos, llevan cargas negativas, es decir, son iones negativos (aniones).

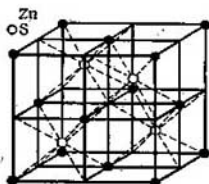


Fig. 224. Red espacial de la blenda de zinc.

En la fig. 224 viene representada la red espacial de la blenda de zinc ( $\text{ZnS}$ ). Los circulitos negros representan los cationes de  $\text{Zn}$ , y los blancos, los aniones de  $\text{S}$ . La red de la blenda de zinc tiene una estructura algo más complicada que la de la sal gema.



Fig. 225. Red espacial del diamante.

En el caso de los cuerpos sólidos químicamente sencillos, los átomos que forman una red espacial son neutros. La red de este cristal se denomina *atómica* u *homopolar*.

La naturaleza de las fuerzas de interacción en la red atómica se puede explicar totalmente sólo basándose en la mecánica cuántica.

En la fig. 225 se representa la disposición de los átomos en la red cristalina del diamante.

Además de las redes iónicas (tipo NaCl) y de las atómicas (tipo del diamante), se distinguen las redes moleculares y las redes de los metales; las primeras se refieren predominantemente a los cristales de compuestos químicos de muchos átomos, por ejemplo, del  $P_2O_5$ , del  $SO_3$ , etc.; las segundas son características para los metales con su gran conductibilidad eléctrica y brillo metálico. Los cristales de los metales, hablando vulgarmente, se pueden representar como una

nube de electrones en que a determinadas distancias unos de otros se hallan los cationes.

Debido al equilibrio estable de la red cristalina, entre las partículas que forman el cristal surgen fuerzas de repulsión al comprimirlo, y de atracción al estirarlo. Esto puede explicarse si suponemos que entre las partículas

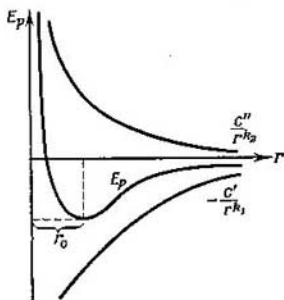


Fig. 226. La energía potencial  $E_p$  de la red cristalina iónica en función de la distancia  $r$  entre los iones.

hay al mismo tiempo fuerzas de atracción y de repulsión que dependen de diferente manera de la distancia  $r$  entre las partículas. En estado de equilibrio, estas fuerzas tienen el mismo valor. Al disminuir la distancia  $r$  entre las partículas vecinas, empiezan a prevalecer las fuerzas de repulsión, y al aumentar esta distancia, predominan las de atracción.

§ 88. Energía de la red cristalina. La energía potencial  $E_p$  de la red cristalina puede representarse en la forma (§ 61):

$$E_p = -\frac{C'}{r^{k_1}} + \frac{C''}{r^{k_2}}, \quad (1)$$

donde el primer miembro de esta fórmula  $-\frac{C'}{r^{k_1}}$  corresponde a las fuerzas de atracción, y el segundo  $+\frac{C''}{r^{k_2}}$ , a las fuerzas de repulsión.

En la fig. 226 se representan independientemente, en función de la distancia  $r$  entre dos partículas contiguas de la red, el diagrama de cada uno de estos dos términos y el de la suma de los dos, que es la energía potencial  $E_p$ . Si  $k_2 > k_1$ , las fuerzas de repulsión aumentan más de prisa, al disminuir  $r$ , que las fuerzas de atracción, lo cual explica la reacción del cristal a la compresión. Al valor  $r = r_0$  corresponde el lugar más profundo del pozo de potencial; la magnitud  $r_0$  es la distancia entre las partículas del cristal no solicitado por



fuerzas exteriores. En las proximidades de la posición de equilibrio, toda partícula puede efectuar pequeñas oscilaciones sin salirse del pozo de potencial. El movimiento térmico de los cristales se reduce a esta clase de oscilaciones de partículas alrededor de la posición de equilibrio.

Born y otros físicos desarrollaron la teoría de las redes cristalinas. Born demostró que, conociendo los exponentes  $k_1$  y  $k_2$  de la fórmula (1), se pueden calcular las propiedades elásticas de los cristales, la energía de formación del cristal, sus propiedades ópticas, etc. Para que concuerde con la experiencia, en las redes heteropolares hay que poner  $k_1 = 1$  y  $k_2 = 9$ ; en las redes homopolares  $k_2$  tiene valores mayores.

El cálculo de la energía de una red cristalina cúbica simple del tipo del NaCl, se puede representar esquemáticamente de la siguiente manera. La energía potencial de dos iones aislados de carga  $-e$  y  $+e$  que se hallen a la distancia  $r_0$  uno de otro, es

$$E_p' = -\frac{e^2}{r_0} \quad (2)$$

La energía potencial de dos iones contiguos en el interior de la red será mayor que esta magnitud por dos causas: 1) sobre cada ion actúa no sólo su vecino, sino también todos los demás iones de la red; 2) los iones, actuando unos sobre otros, originan una polarización mutua, a la cual se debe la aparición de las fuerzas de repulsión [segundo término en la fórmula (1)].

Los cálculos demuestran que para el cristal tipo NaCl, la fórmula (2) debe sustituirse por la siguiente:

$$E_p' = -0,2582 \frac{e^2}{r_0} \quad (2a)$$

La energía potencial expresada por la fórmula (2a) es igual al trabajo que hay que realizar para después de arrancar dos iones contiguos de la red, alejarlos infinitamente uno del otro; en otras palabras, es igual al trabajo necesario para romper el enlace entre dos iones contiguos de la red. En un mol de sustancia de la red hay  $N$  pares de iones, y cada ion, en la red cúbica, tiene 6 iones contiguos a él; de esta manera tenemos que para separar todos los iones de un mol a una distancia infinita unos de otros, hay que romper  $6N$  enlaces.

De aquí que la energía potencial total de la red  $E_p$  correspondiente a un mol, sea igual a  $6NE_p'$ , es decir:

$$E_p = -0,2582 \frac{e^2}{r_0} \cdot 6N \quad (3)$$

La distancia  $r_0$  entre los iones contiguos en la red cúbica la determinamos de la siguiente manera: si  $\rho$  es la densidad del cristal dado,

$\mu$  el peso molecular y  $V_0$  el volumen de un mol,

$$V_0 = \frac{\mu}{\rho}.$$

El volumen  $v = r_0^3$  que corresponde a una malla cúbica elemental, lo obtenemos dividiendo  $V_0$  por el número de mallas de un mol, que coincide con el número de iones de un mol; es decir, dividiéndolo por  $2N$ ,

$$r_0^3 = \frac{V_0}{2N} = \frac{\mu}{2\rho N}, \text{ de donde } r_0 = \sqrt[3]{\frac{\mu}{2\rho N}}. \quad (4)$$

Colocando este valor en la fórmula (3) para la energía potencial, hallamos que

$$E_p = -0,2582 \cdot 6 \cdot e^2 \sqrt[3]{\frac{2\rho N^4}{\mu}}. \quad (5)$$

Como  $e$  y  $N$  son constantes, la última expresión se puede representar de la siguiente manera:

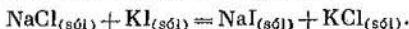
$$E_p = -K \sqrt[3]{\frac{\rho}{\mu}}. \quad (5a)$$

Si expresamos  $\rho$  en  $g/cm^3$ ,  $\mu$  en gramos por mol y  $E_p$  en calorías por mol, el valor numérico de  $K$  será igual a 545.

Para las redes cristalinas tipo CsCl o CaF<sub>2</sub> se obtienen fórmulas análogas a la (5a), pero con otro valor numérico de la constante  $K$ .

Es difícil hacer una comprobación experimental directa de los cálculos de Born, ya que no tenemos la posibilidad de reducir un cristal sólido a un conjunto de iones libres. No obstante, indirectamente se puede comprobar la justeza de los cálculos de varias maneras.

Examinemos, por ejemplo, la reacción de transformación de las sales NaCl y KI en las sales KCl y NaI:



El subíndice (sól) indica que los símbolos químicos se refieren a la fase sólida cristalina de las sustancias respectivas. Está claro que la energía de transformación  $\Delta U$  será

$$\Delta U = -[E_p(NaCl) + E_p(KI)] + [E_p(NaI) + E_p(KCl)]$$

y, por consiguiente, puede ser calculada según la fórmula (5a) mediante las energías potenciales  $E_p(NaCl)$ ,  $E_p(KI)$ , etc., de las redes cristalinas de NaCl, KI, etc. Por otra parte, como primera aproximación, la energía de transformación  $\Delta U$  es igual a la diferencia de los calores de disolución  $q$  de las sales, a condición de que las soluciones se tomen tan débiles, que la disociación en ellas se pueda considerar completa:

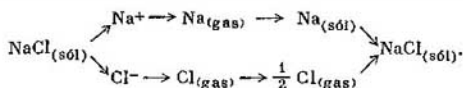
$$\Delta U = \sum q = [q(NaCl) + q(KI)] - [q(NaI) + q(KCl)].$$

En la tabla XII se confrontan para varias sales los valores calculados de  $\Delta U$  y los de  $\Sigma q$  hallados mediante los calores de disolución:

Reacción	$\Delta U$	$\Sigma q$
$\text{KCl} + \text{LiBr} = \text{KBr} + \text{LiCl}$	+4	+3,6
$\text{KCl} + \text{LiI} = \text{KI} + \text{LiCl}$	+7	+7,2
$\text{KCl} + \text{NaBr} = \text{KBr} + \text{NaCl}$	+3	+2,0
$\text{KCl} + \text{NaI} = \text{KI} + \text{NaCl}$	+5	+3,4

Si tenemos en cuenta que  $\Sigma q$  se determina experimentalmente con poca exactitud (pequeña diferencia respecto a las grandes magnitudes), la coincidencia entre  $\Sigma q$  y  $\Delta U$  hay que considerarla satisfactoria.

El segundo método de comprobación consiste en examinar el llamado ciclo de Born-Haber. Este proceso, para el caso del NaCl, se representa por el siguiente esquema:



Primeramente suponemos que un mol de NaCl sólido cristalino se divide en iones libres de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , en lo cual se invierte un trabajo igual a la energía potencial  $E_p$  de la red. Después, los gases iónicos  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se transforman en gases atómicos neutros  $\text{Na}_{(\text{gas})}$  y  $\text{Cl}_{(\text{gas})}$ . En ello se invierten trabajos iguales a los trabajos de ionización  $A_j(\text{Na})$  y  $A_j(\text{Cl})$  de un mol. Luego, el gas  $\text{Na}_{(\text{gas})}$  se transforma en sodio metálico (sólido) [invirtiendo un trabajo igual al calor de evaporación  $L(\text{Na})$ ] y el gas atómico  $\text{Cl}_{(\text{gas})}$ , en medio mol de gas diatómico corriente de cloro  $\text{Cl}_2$  [invirtiendo un trabajo igual al calor de disociación  $\frac{1}{2} q(\text{Cl})$ ]. Por fin, del sodio metálico sólido y del gas cloro, mediante reacción química, se obtiene de nuevo un mol de NaCl sólido cristalino, y se desprende el calor de formación  $Q(\text{NaCl})$ . En el ciclo, la suma de todos los trabajos y de todas las cantidades de calor obtenidas y desprendidas (calculadas según los equivalentes del trabajo) es igual a cero. Por eso obtenemos que:

$$-E_p = A_j(\text{Na}) + A_j(\text{Cl}) + L(\text{Na}) + \frac{1}{2} q(\text{Cl}) + Q(\text{NaCl}).$$

Midiendo todas las magnitudes del segundo miembro de esta igualdad, se puede hallar el valor de  $E_p$ . En efecto, todas las magnitudes indicadas, excepto el trabajo de formación del ion negativo  $\text{Cl}^-$ , se pueden determinar experimentalmente. Por los datos de que se dispone, se puede considerar indirectamente que  $A_j(\text{Cl})$  es aproximadamente igual a  $-90$  cal/mol. Así, utilizando los valores empíricos de  $A_j(\text{Na}) = 117$  cal,  $L(\text{Na}) = 27$  cal,  $1/2 q(\text{Cl}) = 29$  cal, y  $Q(\text{NaCl}) =$

= 98 cal, hallamos que la energía de la red de NaCl es una magnitud del orden de  $-180$  cal/mol. La fórmula (5a), si colocamos en ella los valores de la masa de un mol de sal gema  $\mu = 58,5$  g/mol y de su densidad  $\rho = 2,16$  g/cm<sup>3</sup>, nos da  $E_p = -182$  cal/mol.

Hay que tener en cuenta que toda teoría exacta de las redes cristalinas, sobre todo si se quiere representar su comportamiento a bajas temperaturas, debe basarse en la mecánica cuántica.

§ 89. Deformación de los cuerpos sólidos. Bajo la acción de fuerzas exteriores, todo cuerpo *se deforma*, es decir, su forma varía. Se denomina deformación *elástica*, la que desaparece al cesar la fuerza que la origina. Así tenemos que un resorte (muelle) extendido elásticamente, adquiere su longitud primitiva al dejar de actuar la fuerza de extensión. Con el cambio de signo de la fuerza, varía el signo de la deformación elástica; por ejemplo, si solicitado por una fuerza de extensión, el resorte se alarga, al ser solicitado por una fuerza de compresión, se reducirá su longitud. Según la ley estable-

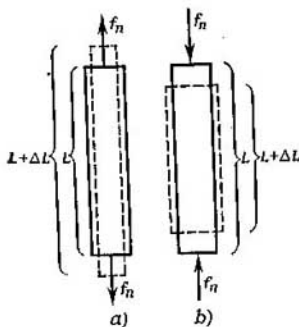


Fig. 227. Deformación de tracción (a) y de compresión (b).

Fig. 227. Deformación de tracción (a) y de compresión (b).

cida por Hooke, la magnitud de la deformación  $\Delta x$  es proporcional a la fuerza que actúa  $f$ :

$$\Delta x = Kf, \quad (1)$$

donde  $K$  es una magnitud constante para la deformación dada y para el cuerpo sólido dado.

Veamos la simple deformación por *tracción longitudinal* o por *compresión unilateral\**. Sea una barra homogénea de longitud igual a  $L$  y de área de la sección transversal igual a  $S$ , a cuyos extremos se aplican las fuerzas  $f_n$ , con lo cual la longitud de la barra varía en la magnitud  $\Delta L$ .

Las fuerzas de tracción las consideramos positivas; en este caso (fig. 227, a)  $\Delta L$  también será positiva, es decir, la barra se extiende. Las fuerzas de compresión las consideramos negativas; en este caso (fig. 227, b)  $\Delta L$  también será negativa, es decir, cuando la barra se somete a una compresión unilateral, su longitud disminuye.

\* Se distingue la compresión unilateral (unidireccional) de la *multilateral* (*multidireccional*) en la cual el cuerpo sufre una compresión simultánea por todos los lados. En adelante estudiaremos solamente la compresión unilateral.

Para la característica de la deformación es importante conocer el valor del alargamiento relativo  $\Delta L/L$ , y no el valor del alargamiento absoluto  $\Delta L$ . Está claro que no es lo mismo alargar, por ejemplo, en una magnitud  $\Delta L = 1$  cm dos barras del mismo material y de igual sección transversal, si una de ellas no tiene más que 2 cm de longitud ( $L$ ), y la otra tiene 10 m. Sin embargo, para alargar estas barras en una misma fracción de su longitud primitiva (por ejemplo, en  $\frac{1}{1000}$ ) habrá que aplicar fuerzas iguales  $f$ . Así pues la deformación debe caracterizarse por la *variación relativa* de la longitud  $\Delta L/L$ .

Para barras de diferente sección transversal  $S$  solicitadas por una misma fuerza, la deformación relativa  $\Delta L/L$  será tanto menor, cuanto más gruesa sea la barra, es decir, cuanto mayor sea  $S$ . De aquí se deduce que para la deformación elástica de tracción (compresión), la variación relativa de la longitud  $\Delta L/L$  debe ser proporcional a la magnitud  $f_n/S$ , es decir, a la fuerza por unidad de superficie de la sección transversal de la barra. Esta magnitud  $\frac{f_n}{S} = p_n$ , la llamaremos *esfuerzo*.

Así, en definitiva resulta que

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \frac{f_n}{S}, \quad \text{o} \quad \frac{\Delta L}{L} = \alpha p_n, \quad (2)$$

donde el coeficiente  $\alpha$ , denominado *coeficiente de elasticidad*, depende solamente del material de la barra.

Aunqu exista este coeficiente  $\alpha$ , se ha convenido en caracterizar el material con la magnitud inversa:

$$E = \frac{1}{\alpha}, \quad (3)$$

denominada *módulo de Young* o *de elasticidad*. Colocando en (2) el módulo de Young  $E$  en vez de  $\alpha$ , obtenemos que

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{E} \cdot p_n. \quad (2a)$$

De las fórmulas (2) y (2a) resulta que

$$\alpha = \frac{\Delta L/L}{p_n}, \quad E = \frac{p_n}{\Delta L/L}, \quad (4)$$

de donde se deduce que el coeficiente de elasticidad  $\alpha$  es igual a la variación relativa de la longitud  $\Delta L/L$  debida al esfuerzo unitario; el módulo de Young  $E$  es igual al esfuerzo  $p_n$  que origina una variación relativa de la longitud igual a la unidad.

Cuando el alargamiento relativo es igual a la unidad,  $\Delta L = L$ ; de aquí vemos que el módulo de Young  $E$  es igual al esfuerzo  $p_n$  necesario para hacer la barra dos veces más larga. En la realidad,

la mayoría absoluta de materiales se rompe antes de hacerse dos veces más largos, por eso, generalmente no se puede aplicar a una barra un esfuerzo  $p_n$  igual al módulo de Young  $E$ .

Supongamos que a una barra de longitud inicial  $L_0$  se aplica un esfuerzo  $p_n$ ; entonces la nueva longitud de la barra será:

$$L = L_0 + \Delta L.$$

Como, según la fórmula (2)

$$\Delta L = \alpha L_0 p_n,$$

tenemos que la nueva longitud de la barra  $L$  será

$$L = L_0 (1 + \alpha p_n). \quad (5)$$

De esta fórmula se ve que dentro de los límites de la deformación elástica, la longitud de la barra varía proporcionalmente al esfuerzo  $p_n$ . En la tracción o en la compresión de la barra, las fuerzas exteriores realizan un trabajo. Según la fórmula (2a), tenemos que la fuerza aplicada a la barra en todo momento dado será

$$f_n = \frac{ES}{L} \cdot \Delta L,$$

es decir, la fuerza no permanece constante, sino que varía proporcionalmente a la variación de la longitud de la barra  $\Delta L$ . En el § 25 se ha determinado el trabajo de una fuerza variable. Calculemosla aquí de otro modo. Supongamos que la longitud de la barra varía desde  $L$  hasta  $L + \Delta L$ , entonces el trabajo  $A$  será

$$A = \bar{f}_n \cdot \Delta L,$$

donde  $\bar{f}_n$  es el valor medio de la fuerza. Como el aumento de la fuerza  $f_n$  con el alargamiento  $\Delta L$  es una función lineal, este valor medio de la fuerza será la media aritmética de los valores de las fuerzas

$f_n = 0$  (para  $\Delta L = 0$ ) y  $f_n = \frac{ES}{L} \cdot \Delta L$  (para el  $\Delta L$  dado), es decir,

$$\bar{f}_n = \frac{1}{2} \cdot \frac{ES}{L} \cdot \Delta L, \text{ de donde } A = \frac{1}{2} \cdot \frac{ES}{L} \cdot \Delta L^2.$$

Este trabajo se invierte en la creación de la energía potencial de la barra deformada elásticamente:

$$E_p = \frac{1}{2} \left( \frac{ES}{L} \right) \cdot \Delta L^2. \quad (6)$$

Así tenemos que la energía potencial de una barra en estado de deformación elástica es proporcional al cuadrado de la deformación  $\Delta L^2$ .

En la tracción o compresión longitudinal, la deformación va acompañada de una variación de las dimensiones transversales de la barra que se deforma.

En la tracción longitudinal, se produce en la barra una contracción lateral, y en la compresión longitudinal, una extensión lateral. La variación relativa del espesor de la barra  $\Delta d/d$  es proporcional al esfuerzo aplicado  $p_n$ :

$$\frac{\Delta d}{d} = \beta p_n. \quad (7)$$

El coeficiente  $\beta$  se denomina *coeficiente de contracción lateral en la tracción longitudinal*.

La relación

$$\sigma = \frac{\beta}{\alpha}$$

se denomina *módulo de Poisson\**. Utilizando esta expresión, podemos transformar la ecuación (7):

$$\frac{\Delta d}{d} = \alpha \sigma p_n. \quad (7a)$$

Para la mayoría de los cuerpos homogéneos isótropos (y para los metales) el módulo de Poisson  $\sigma$  tiene un valor numérico muy próximo a  $1/4$ .

Veamos otra deformación simple denominada *cizallamiento*.

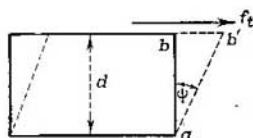


Fig. 228. Deformación de cizallamiento.

La deformación de cizallamiento se produce bajo la acción de la fuerza  $f_t$  tangente a la superficie sobre la cual actúa (fig. 228). Solicitadas por esta fuerza, las capas del cuerpo se deslizan unas sobre otras y todas las rectas físicas (es decir, las líneas relacionadas con determinadas partículas del cuerpo)  $ab$ , perpendiculares a la superficie a que se aplica la fuerza, giran cierto ángulo  $\psi$ .

Si el ángulo de deslizamiento (o de resbalamiento)  $\psi$  es pequeño, tenemos aproximadamente que

$$\psi = \frac{bb'}{d},$$

donde  $d = ab$  es el espesor del cuerpo, y  $bb'$  es la magnitud absoluta de desplazamiento de la capa superior respecto a la inferior. De aquí se ve que el ángulo de deslizamiento  $\psi$  caracteriza el *resbalamiento*

\*) En español, a esta relación también se suele llamar «coeficiente de contracción lineal». (N. del T.)

o deslizamiento relativo, por eso, dentro de los límites en que se cumple la ley de Hooke, obtenemos la relación:

$$\psi = n \frac{f_t}{S}, \quad (8)$$

donde  $n$  es una magnitud constante que depende sólo del material de la barra, denominada *coeficiente de elasticidad transversal* o *coeficiente de cizallamiento*; y  $S$  es la superficie a la cual se aplica la fuerza  $f_t$ .

Introduciendo el concepto de esfuerzo cortante  $p_t = \frac{f_t}{S}$  en la fórmula (8), obtenemos

$$\psi = n \cdot p_t. \quad (8a)$$

La magnitud inversa de  $n$ ,

$$N = \frac{1}{n},$$

se denomina *módulo de rigidez* o *módulo de Coulomb*. Sustituyendo en la fórmula (8a) el coeficiente de elasticidad transversal  $n$  por el *módulo de rigidez*  $N$ , obtenemos

$$\psi = \frac{1}{N} \cdot p_t. \quad (9)$$

Para la mayoría de los cuerpos homogéneos isótropos, el módulo de rigidez  $N$  aproximadamente es igual a 0,4 del valor numérico del módulo de Young  $E$ .

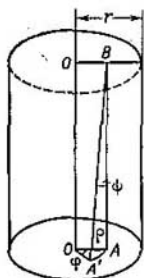


Fig. 229. Deformación de torsión.

Estudiemos, además, la *deformación de torsión*, que, como veremos, se reduce a la deformación de cizallamiento.

Sea una barra cilíndrica de longitud  $L$  y de radio  $r$  (fig. 229). Supongamos que la sección superior está fija, y a la inferior se le aplica un momento  $M$  de fuerzas que tuerza la barra. Examinemos el segmento  $OA = \rho$  de uno de los radios de la sección inferior. Bajo la acción del momento de torsión, el segmento  $OA$  girará en un ángulo  $\varphi$  y ocupará la posición  $OA'$ . La deformación relativa será la magnitud  $\varphi/L$ , es decir, el ángulo de torsión de la unidad de longitud de la barra. Dentro de los límites de la deformación elástica, esta magnitud  $\varphi/L$  es proporcional al momento de torsión  $M$ :

$$\frac{\varphi}{L} = cM. \quad (10)$$

La magnitud  $c$  es una constante que depende de la barra dada: para las diferentes barras depende de los radios y de las propiedades de los materiales de las barras. Para determinar  $c$ , relacionemos la torsión con el cizallamiento.



En la torsión el extremo inferior de la barra sufre un desplazamiento respecto al superior; la recta  $BA$  gira adquiriendo la posición  $BA'$ , y el ángulo  $\psi$  es el ángulo de deslizamiento. Según la fórmula (9), el ángulo de deslizamiento  $\psi$  es

$$\psi = \frac{1}{N} \cdot p_t, \quad (11)$$

donde  $p_t$  es el esfuerzo tangencial aplicado al elemento de superficie  $dS$  situado junto al punto  $A'$  (véase la fig. 230), y  $N$  es el módulo de rigidez.

De la fig. 229 tenemos que

$$\psi = \frac{AA'}{L} = \frac{\varphi \cdot \rho}{L}, \text{ de donde, según la (11), } p_t = N\psi = N \cdot \frac{\varphi \cdot \rho}{L}. \quad (12)$$

La fuerza aplicada al elemento de superficie  $dS$  es igual a  $p_t dS$ , y su momen-

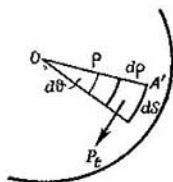


Fig. 230. Esquema para determinar el momento  $dM$  aplicado al elemento de superficie  $dS$ .

to  $dM = \rho p_t dS$ . En coordenadas polares  $\vartheta$  y  $\rho$  (fig. 230) el elemento de superficie  $dS = \rho d\rho d\vartheta$ , de donde

$$dM = p_t \cdot \rho^2 d\rho d\vartheta.$$

Sustituyendo aquí  $p_t$  por su valor según la (12), hallamos que

$$dM = \frac{N\varphi}{L} \rho^3 d\rho d\vartheta.$$

El momento total  $M$  aplicado a la sección inferior de la barra lo obtenemos integrando la expresión de  $dM$  por toda la superficie del círculo de radio  $r$ :

$$M = \frac{N\varphi}{L} \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{\rho=0}^r \rho^3 d\rho d\vartheta = \frac{\pi N r^4}{2} \cdot \frac{\varphi}{L},$$

de donde

$$\varphi = \frac{2}{\pi N} \cdot \frac{L}{r^4} M. \quad (13)$$

Comparando la fórmula (13) con la (10), hallamos que

$$c = \frac{2}{\pi N} \cdot \frac{1}{r^4}.$$

De la fórmula (13) se deduce que el ángulo de torsión  $\varphi$  depende del módulo de rigidez  $N$  y es inversamente proporcional al radio de la barra elevado a la cuarta potencia.

De la fórmula (13) tenemos que

$$M = \frac{\pi N}{2} \cdot \frac{r^4}{L} \cdot \varphi, \quad (13a)$$

o sea, que para torcer un alambre en un ángulo dado  $\varphi$  hay que aplicarle un momento  $M$  directamente proporcional a  $r^2$  e inversamente proporcional a la longitud del alambre  $L$ .

Por consiguiente, el momento depende en alto grado del radio. Las barras gruesas y cortas son difíciles de torcer, y viceversa, los alambres delgados y largos, incluso bajo la acción de pequeños momentos revelan torsiones sensibles.

Esta particularidad se utiliza para construir sistemas de suspensión de alta sensibilidad en los instrumentos de medición.

Por ejemplo, si de un alambre fino y largo se cuelga una pequeña aguja imantada, por el ángulo en que se tuerce el alambre se puede descubrir un par de fuerzas muy pequeño, originado por un campo magnético exterior. Este

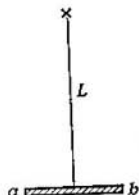


Fig. 231. Varilla  $ab$  suspendida de un alambre  $L$ .

ángulo de torsión se determina por la desviación de un rayo de luz que se refleja de un pequeño espejo fijo en el alambre. Determinemos, por ejemplo, el momento del par de fuerzas capaz de torcer un alambre de 5 cm de longitud y 0,02 mm de radio, en un ángulo de  $10'$ . El módulo de rigidez del material del alambre lo consideraremos igual a 6000 kgf/mm<sup>2</sup>.

Para resolver el problema utilizamos la fórmula (13a):

$$M = \frac{\pi N}{2} \cdot \frac{r^4}{L} \cdot \varphi = \frac{3,14 \cdot 6000}{2} \cdot \frac{(0,02)^4}{50} \cdot 0,0029 \text{ kgf mm} = 8,74 \cdot 10^{-8} \text{ kgf mm.}$$

Reduciendo a gf cm, hallamos que

$$M = 8,74 \cdot 10^{-6} \text{ gf cm,}$$

es decir, el momento, que es aproximadamente igual al de una fuerza de  $10^{-2}$  mgf aplicado a un brazo de palanca de 1 cm, es suficiente para originar la torsión de  $10'$  del alambre dado.

Examinemos ahora el caso de *oscilaciones* naturales de *torsión* del cuerpo  $ab$  con un momento de inercia  $I$ , suspendido de un fino alambre (fig. 231). El momento de inercia del propio alambre lo consideramos tan pequeño que se puede despreciar.

Según lo dicho en el § 35, la aceleración angular  $\beta$  del cuerpo será

$$\beta = \frac{M}{I}, \quad (14)$$

donde  $M$  es el momento de las fuerzas aplicadas al cuerpo. Por otro lado, la aceleración angular  $\beta$  es igual a la segunda derivada del ángulo de rotación  $\varphi$  respecto al tiempo: designando la segunda derivada de este ángulo, respecto al tiempo, con dos puntos sobre la letra  $\varphi$ , tenemos que  $\beta = \ddot{\varphi}$ . El momento  $M$  aplicado al cuerpo es igual al aplicado al alambre, pero de sentido contrario; de donde, según la fórmula (13a):

$$M = -D\varphi;$$

la magnitud  $D = \frac{\pi N}{2} \cdot \frac{r^4}{L}$  puede denominarse módulo de torsión del alambre dado. Colocando los valores de  $\beta$  y  $M$  en la (14), hallamos que

$$\ddot{\varphi} = -\frac{D}{I} \varphi.$$

Como se demostrará en el § 97, la solución de esta ecuación diferencial es una oscilación de período

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{D}}. \quad (15)$$

Así tenemos que el período de las oscilaciones de torsión de un cuerpo suspendido de un alambre, lo determinan exclusivamente el momento de inercia y el módulo de torsión del alambre.

La energía cinética de oscilación  $E_c$  es

$$E_c = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \dot{\varphi}^2.$$

Esta energía no permanece constante en el transcurso del período, sino que alcanza el máximo cuando el cuerpo pasa por la posición de equilibrio, y es igual a cero cuando la rotación del cuerpo es máxima (compárese con lo dicho en el § 112).

La energía potencial  $E_p$  la determinamos utilizando la fórmula (2) del § 39, según la cual, para que el cuerpo gire en un ángulo  $\varphi$  hay que realizar un trabajo

$$A = M\varphi. \quad (16)$$

En el caso de torsión de un alambre, el momento no es constante, sino que depende del ángulo  $\varphi$ , por eso, en la fórmula (16), por  $M$  hay que sobreentender el valor medio del momento  $\bar{M} = \frac{1}{2} D\varphi$ . De donde  $A = \bar{M}\varphi = \frac{1}{2} D\varphi^2$ . La energía potencial  $E_p$  será igual a este trabajo:

$$E_p = \frac{1}{2} D\varphi^2. \quad (17)$$

En los instantes de mayor giro del cuerpo, cuando su energía cinética  $E_c$  es igual a cero, la potencial  $E_p$  adquiere el valor máximo y es igual a la energía total  $E$ .

Así tenemos que

$$E = E_{p \text{ máx}} = \frac{1}{2} D\varphi_{\text{máx}}^2,$$

donde  $\varphi_{\text{máx}}$  es el ángulo de giro durante las oscilaciones de torsión.

**§ 90. Límite de elasticidad y carga de rotura. Deformaciones plásticas.** Cualquier cuerpo sólido se deforma sometándose a la ley de Hooke hasta determinado límite.

Hablando con más rigor, la deformación relativa no es exactamente proporcional al esfuerzo; pero esta discordancia no es grande a pequeños valores de la deformación relativa  $\Delta x/x$ , y se hace sensible al aumentar  $\Delta x/x$ . Gráficamente, la dependencia entre la deformación relativa  $\Delta x/x$  y la carga  $p$  viene representada en la fig. 232, a. Cuanto mayores son las cargas, con más facilidad se deforma el mate-

rial. El valor de la carga  $p = p_{pr}$ , a partir del cual la proporcionalidad se altera sensiblemente, se denomina *límite de proporcionalidad*. Rigurosamente hablando, no existe un valor determinado para el límite de proporcionalidad, ya que la posibilidad de revelar esta desviación de la función lineal depende de la exactitud de la medición.

En la deformación elástica, después de cesar la acción de la fuerza exterior, desaparece por completo la deformación, es decir, el cuerpo toma las dimensiones (y forma) anteriores. Pero cuando los valores de las cargas sobrepasan el llamado *límite de elasticidad*  $p_e$ , aparece otro tipo de deformación denominada *deformación plástica*, la cual

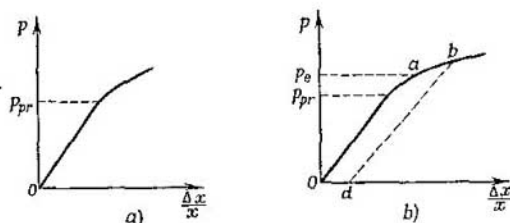


Fig. 232. Variación de la deformación relativa de un sólido al variar la carga aplicada.

no desaparece por completo al cesar la acción de las fuerzas. La deformación plástica se produce con más facilidad que la elástica. Si al alcanzar cierto punto  $b$  (fig. 232,  $b$ ) que está en la zona de las deformaciones plásticas, empezamos a disminuir la carga  $p$  hasta cero, el cuerpo no volverá a la posición inicial por la línea  $baO$ ; la disminución de esta deformación vendrá representada por la línea de puntos  $bd$ , y el cuerpo conservará la *deformación permanente*  $Od$ . Si, por ejemplo, sometemos al cuerpo a una tracción y después de sobrepasar el límite de elasticidad y de llegar a la zona de las deformaciones plásticas, cesamos la acción de la carga, el cuerpo tendrá una longitud mayor que la inicial, ya que conservará una deformación permanente de tracción.

Aumentando constantemente la carga se llega a la rotura, y el valor correspondiente se denomina *carga de rotura*. Si el valor correspondiente a la carga de rotura no se diferencia mucho del correspondiente al límite de elasticidad, el cuerpo ofrecerá sólo insignificantes deformaciones permanentes, y se denominará *frágil* (por ejemplo, el acero templado). Los cuerpos que son capaces de sufrir grandes deformaciones plásticas, se denominan «plásticos»; así, por ejemplo, los alambres de plomo y los de zinc soportan grandes deformaciones plásticas y permanentes.

Para los cuerpos sólidos reales, el desarrollo de la deformación relativa en función de la carga se diferencia notablemente del representado en la fig. 232. Para cada material dado, esta marcha de la deformación depende en alto grado de la elaboración del material y de la duración de la carga. Un mismo cuerpo, solicitado por cargas breves puede comportarse como frágil, y solicitado por cargas de larga duración, aunque débiles, puede revelar deformaciones plásticas tan intensas que podemos denominarlo dúctil.

En la fig. 233 se representa el diagrama de carga-alargamiento del hierro. La parte rectilínea  $Oa$  corresponde al comportamiento según la ley de Hooke; la parte  $ab$ , aunque se refiere aún a la deformación elástica, ya no sigue la ley de Hooke: aquí el alargamiento crece con más rapidez que la carga. Más allá

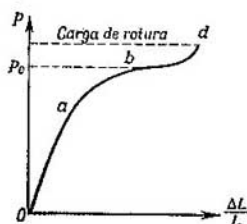


Fig. 233. Diagrama de carga-alargamiento del hierro.

del punto  $b$ , el alargamiento puede aumentar sin que aumente la carga: es la zona de fluencia. Al aumentar ulteriormente la carga, la barra adquiere de nuevo la propiedad de resistir a la tracción: la curva asciende. El punto  $d$  corresponde a la rotura (carga de rotura).

Aduzcamos unos cuantos datos numéricos que caracterizan las propiedades elásticas de diferentes metales.

Como ejemplo, calculemos utilizando los datos de la tabla XIII, la magnitud de los mayores alargamientos elásticos posibles de alambres para los materiales dados en la tabla.

Tabla XIII

Propiedades elásticas de los metales

Metal	Módulo de Young en $\text{kgf/mm}^2$	Límite de elasticidad en $\text{kgf/mm}^2$	Carga de rotura en $\text{kgf/mm}^2$
Plomo . . . . .	1 800	0,25	2
Estaño . . . . .	3 000	0,34	2
Cobro (dulce) . . . . .	10 000	3	20
Hierro (dulce) . . . . .	19 000	5	35
Acero al carbono . . . . .	20 000	33	75
Acero al molibdeno . . . . .	22 000	60	150

El máximo alargamiento elástico posible  $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{\text{máx}}$  se determina como el alargamiento causado por la carga correspondiente al límite de elasticidad  $p_e$ . De aquí que, según la fórmula (2a) del § 89:

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{\text{máx}} = \frac{p_e}{E},$$

donde  $E$  es el módulo de Young. Colocando en lugar de  $p_e$  y  $E$  sus valores numéricos hallamos los datos siguientes:

Material	$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{\text{máx}}$
Estaño . . . . .	0,00011
Plomo . . . . .	0,00014
Cobre . . . . .	0,00030
Hierro . . . . .	0,00026
Acero al carbono . . . .	0,00165
Acero al molibdeno . . .	0,00273

De esta manera tenemos que dentro de los límites de la deformación elástica, el alambre de estaño sólo puede ser alargado aproximadamente en un 0,01% de la longitud inicial, mientras que el de acero al molibdeno puede ser alargado casi en un 0,3% de dicha longitud.

Los sólidos reales revelan en mayor o menor grado una dependencia compleja de la deformación respecto al tiempo, lo cual no viene reflejado ni en la ley de Hooke ni en los esquemas simplificados que hemos estudiado. Estrictamente hablando, después de empezar a actuar la carga, la deformación no se establece inmediatamente en toda su magnitud, y después de cesar la acción de la carga, la

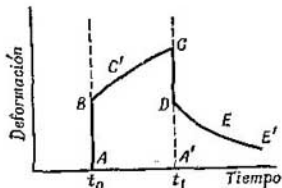


Fig. 234. La deformación en función del tiempo en que actúa la carga.

deformación tampoco desaparece por completo: queda parte de la deformación, que después va desapareciendo lentamente con el tiempo. Esquemáticamente, la dependencia entre la deformación elástica y el tiempo viene representada en la fig. 234. Si en el instante  $t_0$  en el cuerpo sólido empieza a actuar una carga, la deformación elástica inicial  $AB$  se establece rápidamente, después, solicitado por la carga constante  $f$ , la deformación sigue aumentando con el tiempo según la curva  $BC'C$ . Si en el instante  $t_1$  cesa la acción de la carga, la deformación disminuirá primero rápidamente en la magnitud  $CD$  igual a  $AB$ , y después disminuirá lentamente según la curva  $DEE'$ . Así tenemos que después de cesar la acción de la carga se conserva

una deformación permanente  $A'D$  que sólo disminuye muy lentamente; el cuerpo recobra poco a poco su forma primitiva. Este fenómeno se denomina *elasticidad retardada*.

La elasticidad retardada es fácil de observar al extender un tubito de goma. Se cuelga verticalmente un largo tubo de goma y al extremo inferior se fija por cierto tiempo un peso  $P$  que alarga el tubo en la magnitud  $\Delta L$ . Inmediatamente después de quitarle el peso  $P$ , el tubo de goma se contrae de nuevo, pero en una magnitud  $\Delta L' < \Delta L$ , quedando un sensible alargamiento  $\delta L = \Delta L - \Delta L'$ , que después desaparece poco a poco (en unos diez minutos).

Para muchos sólidos, parte de la deformación  $BC'C$  tiene carácter plástico, irreversible. Estos cuerpos, solicitados por cargas débiles, pero de gran duración, se comportan como cuerpos líquidos; mientras que solicitados por grandes cargas de acción breve, son frágiles. Por ejemplo, el hielo o la brea fluyen bajo la acción de cargas de larga duración y se rompen fácilmente cuando se les aplica cargas de corta duración, pero más intensas.

§ 91. Las deformaciones desde el punto de vista de la estructura cristalina de los sólidos. Las deformaciones elásticas de compresión y de tracción en los monocristales se pueden explicar fácilmente partiendo de la existencia de la red cristalina. El equilibrio de esta red, como se ha indicado en el § 87, viene determinado por la compensación mutua de atracción y repulsión entre las partículas (iones o átomos) que forman la red. Por ejemplo, en el caso de la red iónica, al comprimir el cristal disminuye la distancia  $r_0$  entre los iones vecinos y las fuerzas de repulsión resultan mayores que las de atracción. Como resultado de ello aparece una resultante de repulsión que se contrapone a la fuerza exterior que comprime el cristal. Cuanto mayor sea el número de iones desequilibrados, es decir, cuanto mayor sea la deformación, mayor será la fuerza de repulsión. Al cesar la acción de la fuerza exterior, los iones volverán a su posición de equilibrio, la red tomará el aspecto primitivo desapareciendo con ello la deformación del cristal. Lo mismo ocurre al extender el cristal, con lo cual aumenta la distancia  $r_0$  entre los iones vecinos, las fuerzas de atracción prevalecen sobre las de repulsión y el cristal, en su conjunto, se resiste al esfuerzo exterior de tracción.

La teoría de las redes cristalinas permite calcular los coeficientes de compresión multilateral (cúbica) para los iones de los cristales tipo NaCl. En la tabla XIV se dan los coeficientes observados y calculados de compresión multilateral y para una serie de cristales.

Aquí los valores de  $\gamma$  se dan en el sistema CGS. Como se ve, los valores calculados y observados coinciden con bastante aproximación.

En el cizallamiento se produce una inclinación de la red. En el caso de una simple red cúbica iónica, cada red elemental (malla) se transforma en un paralelepípedo inclinado, en que la diagonal

Tabla XIV  
Coeficientes de compresión multilateral  
y observados y calculados

Crystal	$\gamma$ observ. $\cdot 10^{12}$	$\gamma$ calc. $\cdot 10^{12}$
NaCl . . . . .	4,1	3,56
NaBr . . . . .	5,1	4,73
NaI . . . . .	6,9	6,30
KCl . . . . .	5,0	5,36
KBr . . . . .	6,2	6,64
KI . . . . .	8,6	8,68
TlCl . . . . .	4,7	4,69
TlBr . . . . .	5,4	5,36
TlI . . . . .	6,7	6,76

*ac* (fig. 235) resulta acortada y la diagonal *bd* alargada; debido a ello, entre los iones *a* y *c* surgen fuerzas de repulsión, y entre los iones *b* y *d*, fuerzas de atracción. La red tiende a restablecer su forma anterior, lo cual es el origen de la elasticidad tangencial o de cizallamiento.

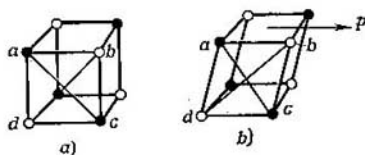


Fig. 235. Inclinación de la red cristalina en el cizallamiento.

En el cizallamiento también es fácil explicar las deformaciones plástica y permanente. Gracias a la disposición geoméricamente regular de los átomos (o iones), en la red espacial del cristal hay planos según los cuales se puede producir un deslizamiento de unas partes de la red respecto a otras. Este deslizamiento puede ser de tal magnitud que los iones positivos vengan a colocarse de nuevo sobre los negativos. En este caso, la disposición mutua de estos iones resulta como la que tenían en la red inicial, por lo tanto no surgirán fuerzas que tiendan a hacerlos tomar la posición inicial: esto explica la deformación permanente.

A primera vista parece más difícil explicar la posibilidad de que haya deformación permanente en los monocristales solicitados por cargas de tracción. En la realidad resulta que estas deformaciones se reducen también al cizallamiento, es decir, de nuevo al deslizamiento de unas capas a lo largo de otras.



Representémosnos una barra de sección circular cortada de un monocristal de modo que los planos según los cuales se pueda producir el deslizamiento, van inclinados, como se indica en la fig. 236, *a*. En cierto sentido, esta barra se parece a una pila de monedas. Al someter la barra a la tracción, se produce un deslizamiento por los planos inclinados, y como resultado de ello, la barra en su conjunto se alarga (fig. 236, *b*), es decir, hay deformación permanente. En este caso, evidentemente deberá variar la forma de la barra: su sección circular se ha convertido en elíptica. Los experimentos

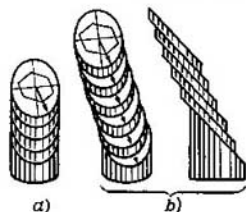


Fig. 236. Cizallamiento por los planos de exfoliación al someter a tracción una barra cortada de un monocristal.

realizados en la tracción de varillas monocristalinas de zinc, han demostrado que al originarse la deformación permanente, la sección circular ha tomado una forma oval alargada. La superficie de estas varillas de zinc, que al principio era lisa, después de la tracción se hace rugosa.

Todo esto confirma el punto de vista de que la deformación permanente de tracción es debida al deslizamiento (resbalamiento) de las partes del cristal según planos determinados.

La teoría de las redes cristalinas permite calcular la resistencia de los cristales. No obstante, el valor calculado para la carga de rotura de los monocristales resulta mucho mayor que el realmente observado. Así tenemos que la carga teórica de rotura para los cristales de la sal gema se aproxima a los 200 kgf/mm<sup>2</sup>. Es decir, habría que aplicar una fuerza de 200 kgf a una varilla de sal gema de 1 mm<sup>2</sup> de sección transversal para romperla. En la realidad, las varillas cortadas de un monocristal de sal gema se rompen bajo una carga no mayor de 1/2 kgf/mm<sup>2</sup>. Así tenemos que los datos experimentales resultan cuatrocientas veces menores que los calculados. Esta enorme divergencia no es debida, empero, a que la teoría de la red cristalina sea falsa, sino a que los cálculos teóricos se refieren al cristal ideal considerando una red absolutamente homogénea y regular; mientras que cualquier cristal real tiene gran cantidad de defectos: hay lugares donde se ha alterado la estructura regular de la red y en este aspecto tiene especial importancia la superficie del cristal, en la cual las condiciones son otras que en el interior del mismo. Tienen gran importancia las grietas de la superficie del cristal: es suficiente que

en la superficie surjan grietas microscópicas para que las caras de estas grietas sufran sobretensiones, debido a lo cual la grieta crece y produce la rotura de todo el cristal. Para excluir las grietas superficiales, A. F. Ioffe cogía una varilla de sal gema, suspendía de ella una pequeña carga que no causase la rotura y la introducía en agua templada donde se disolvía la sal. Al disolverse la capa superficial, desaparecían las imperfecciones sin tiempo para que se formasen nuevas debido a que la disolución se realizaba sin interrupción. A medida que se disolvía la varilla, se hacía más y más delgada y, por fin, se rompía bajo la acción de la carga suspendida de ella. Según la superficie de la sección transversal de la varilla en el momento de la rotura y sabiendo el valor de la carga suspendida, se determinaba la carga de rotura, que superaba notablemente la carga de rotura que se obtenía generalmente para los cristales de sal gema. En algunos casos, Ioffe observó que la rotura se producía a la tensión de  $160 \text{ kgf/mm}^2$ , es decir, de valor próximo al teórico y trescientas veces mayor que el obtenido en los experimentos habituales. Tal vez el papel que representaba el agua en los experimentos de Ioffe no se limitara a hacer desaparecer las grietas superficiales y fuera de carácter más complejo; no obstante, los experimentos de Ioffe nos indican la posibilidad de observar en un cristal una carga de rotura cercana a la teórica.

La resistencia práctica de los cristales a la rotura es centenares de veces menor que la calculada teóricamente. La red de los cristales reales se diferencia de la ideal. En aquélla siempre hay defectos internos: lugares vacíos, no ocupados por las partículas y alteraciones locales del orden. Insignificantes defectos en la superficie y en el interior de la red acarrearán la rotura de todo el cristal.

Los cuerpos policristalinos prácticamente resultan más tenaces que los monocristales. Las propiedades mecánicas de los cuerpos policristalinos, como son los metales corrientes, se deben a la forma de los cristales individuales y a las fuerzas de cohesión entre ellos. Cualquier cambio de forma de los cristales individuales de que consta el cuerpo cristalino, lo mismo que la variación de su disposición mutua, causan cambios notables en las propiedades mecánicas de todo el sólido.

La variación de la tenacidad y otras propiedades mecánicas de los metales mediante el laminado, forjado, templado y otras clases de trabajos en frío y en caliente, es debida a los cambios de forma y disposición de los cristales.

§ 92. Movimiento térmico en los sólidos. Dilatación de los sólidos. Cada partícula (átomo o ion) de que se compone la red espacial de un sólido cristalino, realiza oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio. La energía de estas oscilaciones es la energía interna del cuerpo. Así tenemos que el movimiento térmico de las partículas del sólido se diferencia, por su carácter, del movimiento térmico de

las partículas de los gases y de los líquidos. En los gases, las moléculas individuales se desplazan libremente experimentando solamente mutuos choques elásticos; con ello se explica la velocidad relativamente grande de difusión de los gases. En los líquidos, las moléculas, en su movimiento desordenado, chocan continuamente con sus vecinas. Estas moléculas «se empujan» permaneciendo alrededor de un mismo lugar y, como se ha indicado en el § 78, se desplazan lentamente. En los líquidos hay difusión, pero ésta transcurre más lentamente que en los gases. En la red cristalina de un sólido, cada partícula (átomo o ion) tiene una posición determinada de equilibrio, alrededor de la cual se realizan las oscilaciones. En los sólidos, hablando rigurosamente, las partículas pueden pasar de un lugar a otro; pero estas traslaciones son muy raras. La difusión en los cuerpos sólidos se realiza extremadamente despacio. Se necesitan observaciones de alta precisión para notar la penetración mutua de dos metales en contacto, y hay que tener en cuenta que esta penetración no se puede revelar hasta después de un contacto de larga duración entre los cuerpos.

Al aumentar la temperatura del sólido, la separación de las partículas respecto a su posición de equilibrio aumenta. Esto produce la dilatación térmica del sólido.

Suponiendo la longitud del sólido a la temperatura  $0^\circ$  igual a  $L_0$ , para que alcance al calentarlo hasta la temperatura  $t$  una dilatación  $\Delta L$ , tenemos, como se sabe:

$$\Delta L = aL_0t, \quad (1)$$

donde  $a$  es el coeficiente de dilatación lineal del sólido. De aquí que la longitud del cuerpo  $L_t$  a la temperatura  $t$  sea

$$L_t = L_0 + \Delta L = L_0(1 + at), \quad (2)$$

es decir, la longitud del sólido aumenta en proporción lineal con la temperatura. En realidad, esta relación no se cumple con completa exactitud, puesto que el coeficiente de dilatación térmica  $a$  depende en cierto grado de la temperatura (compárese con lo dicho en el § 44); pero para la mayoría de los fines prácticos,  $a$  se puede considerar constante. Para los sólidos, los coeficientes de dilatación lineal son pequeños, magnitudes del orden de  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  grados<sup>-1</sup>.

Como resultado de la dilatación lineal aumenta el volumen del cuerpo. Sea un cuerpo en forma de cubo de arista  $L_0$  y designemos su volumen por  $V_0$ , que es igual a  $L_0^3$ . El volumen a la temperatura  $t$  será:

$$V = L_0^3(1 + at)^3 = V_0(1 + at)^3.$$

Elevando el binomio de dilatación  $(1 + at)$  al cubo y despreciando los miembros que contienen  $a^2$  y  $a^3$ , obtenemos que

$$V = V_0(1 + 3at).$$

Designando por  $b$  la magnitud  $3a$ , tenemos

$$V = V_0 (1 + bt). \quad (3)$$

La magnitud  $b$  se denomina *coeficiente de dilatación cúbica* del cuerpo. De los cálculos expuestos se deduce que el coeficiente  $b$  es igual aproximadamente al triplo del coeficiente de dilatación lineal.

En los cristales anisótropos, el coeficiente de dilatación lineal  $a$  varía según la dirección. Esto conduce a que, al dilatarse, el cristal cambie de forma. Una recta física (es decir, una línea relacionada con determinadas partículas del sólido), en la dilatación térmica del cristal no se conserva, estrictamente hablando, como recta. No obstante, en cada cristal hay direcciones según las cuales la recta física sigue siendo recta en la dilatación térmica. Estas direcciones se denominan *ejes cristalográficos*. Los valores de los coeficientes de dilatación  $a$  según los ejes cristalográficos reciben el nombre de *principales*. En el caso general, los cristales tienen tres ejes y tres distintos coeficientes principales de dilatación lineal  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ . Para los cristales de ciertos sistemas, estas tres direcciones son perpendiculares entre sí.

Sea un paralelepípedo cortado de un cristal, de ejes perpendiculares entre sí y de aristas, cuyas longitudes a la temperatura de  $0^\circ$  son  $L_{01}$ ,  $L_{02}$  y  $L_{03}$ . El volumen de este paralelepípedo será  $V_0 = L_{01} \cdot L_{02} \cdot L_{03}$ . Al calentarlo hasta la temperatura  $t$ , las longitudes de las aristas adquirirán los valores de:

$$L_1 = L_{01} (1 + a_1 t), \quad L_2 = L_{02} (1 + a_2 t), \quad L_3 = L_{03} (1 + a_3 t).$$

El nuevo volumen del paralelepípedo será

$$V = V_0 (1 + a_1 t) (1 + a_2 t) (1 + a_3 t).$$

Haciendo operaciones y despreciando los miembros que contengan los productos de las magnitudes  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ , obtenemos el valor aproximado

$$V = V_0 [1 + (a_1 + a_2 + a_3) t].$$

Por otro lado se puede suponer que

$$V = V_0 (1 + bt),$$

donde  $b$  es el coeficiente de dilatación cúbica del cristal. Comparando estas dos últimas fórmulas obtenemos que

$$b = a_1 + a_2 + a_3. \quad (4)$$

Así tenemos que el coeficiente de dilatación cúbica del cristal es aproximadamente igual a la suma de los coeficientes principales de dilatación lineal. Para un cuerpo isótropo  $a_1 = a_2 = a_3 = a$ , y de nuevo obtenemos de la (4) la ecuación deducida anteriormente  $b = 3a$ .

Al calentar los cuerpos sólidos, si estos no pueden dilatarse libremente, surgen grandes tensiones mecánicas. Para darnos una idea de la magnitud de estas tensiones hagamos el siguiente cálculo. Sea una barra de longitud  $L_0$  que al calentarla desde  $0^\circ$  hasta  $t^\circ$  se dilate en una magnitud

$$\Delta L = aL_0t,$$

donde  $a$  es el coeficiente de dilatación lineal del material de la barra. Para reducir la barra, mediante una deformación elástica de compresión, en la magnitud  $\Delta L$  hay que aplicarle una carga  $p_n$  que determinamos según la fórmula (2a) del § 89:

$$\Delta L = \frac{1}{E} L_0 p_n,$$

donde  $E$  es el módulo de Young del material de la barra. Igualando ambos valores de  $\Delta L$ , obtenemos que

$$\frac{1}{E} L_0 p_n = aL_0t, \text{ de donde}$$

$$p_n = aEt.$$

Para el hierro, por ejemplo,  $a \approx 1 \cdot 10^{-5}$  grados $^{-1}$  y  $E \approx 2 \cdot 10^4$  kgf/mm $^2$ , de donde al aumentar la temperatura en  $t = 1^\circ$  C, hay que aplicarle a la barra, para compensar su dilatación, una carga de

$$p_n \approx 1 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ kgf/mm}^2 = 0,2 \text{ kgf/mm}^2 = 20 \text{ kgf/cm}^2.$$

En la técnica de la construcción hay que tener en cuenta la posibilidad de que surjan estas tensiones bajo la acción del calor. Para evitarlos, los carriles de los caminos de hierro se colocan dejando un pequeño espacio libre entre los extremos; en las celosías de los puentes y de otras construcciones, los extremos no se fijan rígidamente, sino que descansan sobre rodillos, etc.

Al unir materiales diferentes hay que tener en cuenta la tensión que puede resultar de las diferencias en sus coeficientes de dilatación.

§ 93. Capacidad calorífica de los cuerpos sólidos. La reserva de energía interna de un sólido es la de la energía de oscilación de las partículas de que consta, más la de la energía potencial de unas partículas respecto a otras. Las partículas (átomos o iones) que forman la red cristalina, en general, no son independientes, ya que entre ellas hay considerables fuerzas de interacción. Por eso, hay que examinar las oscilaciones de las partículas como ligadas entre sí; en la malla, como en todo el conjunto, surgen oscilaciones de diferentes frecuencias, cuya energía debe tenerse en cuenta.

No obstante, a temperaturas bastante elevadas, cuando la energía de oscilación es grande, las partículas se pueden considerar como independientes. Cada partícula realiza alrededor de la posición de equilibrio movimientos oscilatorios. Para determinar la energía media de oscilación de la partícula hay que tener en cuenta que ésta posee determinada cantidad de energía, tanto potencial como cinética. Como término medio, a cada una de estas clases le corresponde la misma cantidad de energía. Así tenemos que si designamos por  $\bar{w}_c$  la energía cinética media de la partícula, la energía media total de la partícula será  $\bar{w} = 2\bar{w}_c$ .

En la red cristalina espacial, cada partícula puede oscilar alrededor de su posición de equilibrio en cualquier dirección; por lo tanto su velocidad  $v$  debe darse como vector. De aquí que cada partícula posea tres grados de libertad  $i$ . Por eso, la energía cinética media  $\bar{w}_c = \frac{i}{2} kT = \frac{3}{2} kT$ , y la energía media total de una partícula será

$$\bar{w} = 2\bar{w}_c = 3kT.$$

La energía interna total  $U$  de un mol del cuerpo sólido la obtenemos multiplicando la energía media de una partícula por el número de partículas que oscilan independientemente en un mol. Para los sólidos cristalinos químicamente simples, el número de partículas de oscilación independiente en un mol\*) coincide con el número de Avogadro  $N$ , así es que

$$U = \bar{w} \cdot N = 3NkT = 3RT, \quad (1)$$

donde  $R$  es la constante de los gases.

Para los sólidos, cuyo coeficiente de dilatación es pequeño las capacidades caloríficas a volumen y presión constantes prácticamente no se diferencian. Por eso, en adelante no las diferenciaremos. De aquí que la capacidad calorífica atómica (o calor atómico) de un sólido cristalino químicamente simple, que es numéricamente igual al aumento de la energía interna  $U$  al elevar la temperatura en  $1^\circ$ , será, según fórmula (1):

$$C = 3R,$$

y como la constante de los gases  $R \cong 2$  cal/grado·mol, tenemos

$$C \cong 6 \text{ cal/grado mol},$$

es decir, *el calor atómico de los cuerpos simples en estado sólido cristalino, a temperatura bastante elevada, es igual a 6 cal/grado mol.* Esta enunciación se denomina *ley de Dulong y Petit*.

Sin un examen más detallado del carácter de las oscilaciones de las partículas que forman el cristal y actúan unas sobre otras, no se puede indicar de antemano qué temperatura del cuerpo dado se debe considerar suficientemente elevada para que se cumpla la ley de Dulong y Petit. Sus autores mismos, la establecieron basándose en datos empíricos obtenidos para una serie de sólidos a la temperatura de la habitación.

La tabla XV indica los calores atómicos de ciertos cuerpos simples.

En la tabla se ve que para la mayoría de los elementos citados (Al, Fe, Au, Cd, etc.), el calor atómico se aproxima a 6 cal/grado

\*) Para los elementos en estado sólido, el término «mol» se aplica al átomo gramo.

Tabla XV  
Calor atómico de los elementos en estado sólido

Elemento	Calor atómico C	Elemento	Calor atómico C
Aluminio, Al . . . . .	6,14	Cobre, Cu . . . . .	5,91
Diamante, C . . . . .	1,35	Estaño, Sn . . . . .	6,63
Hierro, Fe . . . . .	6,36	Platino, Pt . . . . .	6,29
Oro, Au . . . . .	6,36	Plata, Ag . . . . .	6,13
Cadmio, Cd . . . . .	6,11	Zinc, Zn . . . . .	6,10
Silicio, Si . . . . .	4,67	Boro, B . . . . .	2,51

mol, es decir, que para estos elementos la temperatura de la habitación es suficientemente elevada para que los átomos oscilen prácticamente con independencia mutua. Para estos cuerpos se cumple la ley de Dulong y Petit. Para el diamante, el silicio y el boro, a la temperatura de la habitación, este calor atómico es mucho menor de 6 cal/grado mol; esto significa que en las redes cristalinas de estos cuerpos, a la temperatura de la habitación, las oscilaciones de los átomos no se pueden considerar independientes. A la temperatura de 985° C, el calor atómico del diamante es igual a 5,52, es decir, se aproxima al valor de la ley de Dulong y Petit.

Muchos cristales de cuerpos químicamente compuestos tienen carácter iónico. En estos cristales no se pueden considerar por separado las moléculas individuales del cuerpo, como se puede hacer en estado gaseoso. En la red cristalina se alternan regularmente sólo los átomos, en forma de iones, que entrarían en la composición de la molécula de gas del cuerpo dado. De aquí que el número de partículas que constituyen el mol de este cuerpo en estado cristalino, sea igual al número de átomos de un mol de este cuerpo. Así tenemos que un mol de gas de cloruro sódico contiene un número de moléculas NaCl igual al número de Avogadro  $N$ . Sin embargo, en el cristal de sal gema tenemos dispuestos según vértices de la red (fig. 223) iones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , cuyo número total (de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en conjunto) es de  $2N$ . Considerando, como antes, que a cada uno de los iones de la red corresponde una energía media  $\bar{w} = 2 \cdot \frac{i}{2} kT$ , obtenemos que el calor específico molar de la sal gema debe ser:

$$C = 2 \cdot \frac{i}{2} k \cdot 2N = 6kN = 6R,$$

o, aproximadamente, 12 cal/grado mol. El mismo razonamiento es justo para el caso en que los átomos, permaneciendo neutros en la red, oscilen independientemente uno del otro. De aquí que el calor específico molar de todos los demás compuestos sólidos diatómicos

debe ser aproximadamente de 12 cal/grado mol. De la misma manera obtenemos que los compuestos triatómicos deben tener aproximadamente un calor específico molar de 18 cal/grado mol, los de cuatro átomos, y algunos pentaatómicos de 24 cal/grado mol, etc.

Tabla XVI  
Calor molecular de los compuestos sólidos

Compuesto	Calor específico molar $C$
CuO	11,3
NaCl	12,1
CaCl <sub>2</sub>	18,2
BaCl <sub>2</sub>	18,6
KNO <sub>3</sub>	24,1

Esta deducción coincide con la ley de Joule y Kopp, establecida empíricamente, según la cual el calor específico molar de los compuestos sólidos es igual a la suma de los calores atómicos de sus componentes.

La ley de Joule y Kopp puede ser justa solamente a temperaturas suficientemente elevadas para que las oscilaciones de las diferentes partículas se puedan considerar independientes.

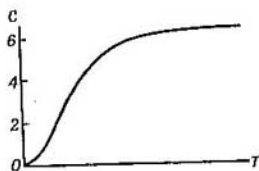


Fig. 237. Variación de la capacidad calorífica de los sólidos en función de la temperatura.

La tabla XVI indica que para una serie de compuestos sólidos, la ley de Joule y Kopp se cumple con bastante exactitud a la temperatura de la habitación.

Con el descenso de la temperatura, la capacidad calorífica de todos los sólidos disminuye. Su disminución con la temperatura viene representada gráficamente en la fig. 237. Cuando la temperatura tiende al cero absoluto, la capacidad calorífica de los sólidos tiende a cero. La variación de la capacidad calorífica de los cuerpos a temperaturas muy bajas se puede explicar solamente basándose en la mecánica cuántica.

Según ella, como se ha señalado en el § 49, la energía de las partículas individuales no varía más que a saltos. Esto también se refiere a la energía de osci-



lación de los átomos (o de los iones) de la red cristalina. La porción de energía en que varía a saltos la de las partículas que oscilan en la red, es igual a  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck, igual a  $6,6 \cdot 10^{-27}$  erg s, y  $\nu$  es la frecuencia de oscilación de la partícula. A las temperaturas en que la energía media  $\frac{1}{2}kT$  correspondiente a un grado de libertad, es grande en comparación con el valor  $h\nu$ , se puede considerar que la energía de oscilación de la partícula varía continuamente con la temperatura  $T$  y, por lo tanto, se puede aplicar la teoría clásica. A las bajas temperaturas en que la energía media  $\frac{1}{2}kT$  es del mismo orden que la porción de energía  $h\nu$ , el cálculo debe basarse en la mecánica cuántica. La frecuencia de oscilación de las partículas en la red cristalina es una magnitud del orden de  $10^{12}$  s $^{-1}$ , de donde, de la desigualdad

$$\frac{1}{2}kT > h\nu$$

obtenemos que el método clásico de cálculo es aplicable para las temperaturas que satisfagan la condición:

$$T > \frac{2 \cdot 6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{12}}{1,4 \cdot 10^{-16}} \text{ } ^\circ\text{K} \cong 100 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Así tenemos que, para la temperatura de la habitación ( $T \cong 300^\circ \text{K}$ ) es satisfactorio el método clásico de cálculo de las capacidades caloríficas; pero, a temperaturas del orden de  $-200^\circ \text{C}$ , hay que calcularlas según la teoría cuántica.

Las bases de la teoría cuántica de la capacidad calorífica de los cuerpos sólidos fueron expresadas por Einstein. Después, Debye tuvo en cuenta la gran importancia de la interacción de las partículas que componen la red, a temperaturas bajas. Debye no estudió las oscilaciones de las partículas individuales, sino *las oscilaciones establecidas en la red como un todo*. Debye demostró que *en la red cristalina deben establecerse ondas estacionarias de una amplia gama de frecuencias, que abarca hasta las acústicas*.

Sumando la energía de todas estas oscilaciones de la red cristalina y teniendo en cuenta su dependencia de la temperatura, según la mecánica cuántica, Debye llegó a resultados que concuerdan en alto grado con los experimentos. *Para temperaturas muy bajas, la capacidad calorífica de los sólidos varía proporcionalmente al cubo de la temperatura absoluta*.

La teoría de Debye es notable porque enlaza las oscilaciones térmicas de los cristales con sus oscilaciones acústicas.

El físico soviético L. I. Mandelshtam ha indicado que las oscilaciones térmicas elásticas en los cristales deben influir en el carácter de la luz dispersada por los mismos (véase el t. III). Este fenómeno predicho por L. I. Mandelshtam lo observó el físico también soviético E. F. Gross, con lo cual se vio confirmada experimentalmente la existencia de oscilaciones térmicas elásticas en los sólidos.

§ 94. Fusión y vaporización de los cuerpos sólidos. Como se ha indicado en el § 87, los sólidos cristalinos tienen una determinada

temperatura de fusión. Esta temperatura depende en cierto grado de las condiciones exteriores.

Si la fusión va acompañada de un aumento de volumen (lo cual ocurre en la mayoría de los cuerpos), al elevar la presión se eleva la temperatura de fusión: un cuerpo ya fundido, al elevar la presión puede solidificarse de nuevo.

Si la fusión va acompañada de una disminución de volumen (es el caso del agua, el bismuto, el antimonio y algunas otras sustancias), al aumentar la presión desciende la temperatura de fusión, y se puede con ello hacer pasar otra vez al estado líquido un cuerpo ya solidificado. El hielo a presión se derrite a una temperatura inferior a  $0^{\circ}\text{C}$ ; el punto de fusión del hielo desciende aproximadamente en  $1^{\circ}$  por cada 130 atm de aumento de presión.

A grandes presiones, los cuerpos que al fundirse se dilatan, se pueden retener en estado sólido a temperaturas mayores que la crítica.

Así tenemos que el cloruro de fósforo puede permanecer en estado sólido a la presión de 2 050 kgf/cm<sup>2</sup> siendo la temperatura  $t = 102^{\circ}$ ; mientras que su punto crítico está a  $p = 75$  kgf/cm<sup>2</sup> y  $t = 50^{\circ}$ . El anhídrido carbónico, de temperatura crítica igual a  $31^{\circ}$ , a la presión  $p = 12\,000$  kgf/cm<sup>2</sup> también permanece sólido siendo la temperatura  $t = 93^{\circ}\text{C}$ .

Al examinar las isotermas de Van der Waals hemos visto que a temperaturas superiores a la crítica, las curvas se hacen suaves, lo cual no permite en este caso diferenciar las dos fases, gaseosa y líquida. No obstante, el estado sólido puede existir a temperaturas mayores que la crítica.

El proceso de paso del estado sólido al líquido está relacionado con cierto gasto de energía; en otras palabras, para que la masa dada del sólido pase al estado líquido a la misma temperatura, hay que comunicarle cierta cantidad de calor, denominada *calor de fusión*. Al solidificarse el líquido, esta energía se desprende en forma de calor. El calor de fusión es muy diferente para los distintos cuerpos; así tenemos que para el agua es igual a 80 cal/g, y para el mercurio, solamente 2,75 cal/g.

En la pag. 375, al estudiar el ciclo de Carnot realizado con una mezcla de líquido y vapor saturado sobre él, hemos visto que se puede establecer cierta dependencia entre el calor de vaporización por un lado y la elasticidad de los vapores saturados en función de la temperatura, por otro. Todos los razonamientos aducidos en aquel párrafo siguen en vigor incluso cuando, como cuerpo de trabajo (agente de transformación), se toma una mezcla de fases sólida y líquida de un cuerpo cualquiera.

Así tenemos que la fórmula [(6) de la pag. 375]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\lambda}{V'_0 - V_0} \quad (1)$$

sigue siendo válida para el caso cuando  $T$  es la temperatura de fusión;  $\lambda$ , el calor de fusión;  $V'_0$  y  $V_0$ , los volúmenes específicos respectivos de las fases líquida y sólida, y  $p$ , la presión de la mezcla.

La fórmula (1) se puede escribir de la forma siguiente:

$$dT = T \frac{V'_0 - V_0}{\lambda} dp, \quad (2)$$

en cuyo caso nos dará la variación de la temperatura de fusión  $dT$  en función de la variación de la presión  $dp$ .

De la fórmula (2) se deducen directamente las reglas indicadas de que si el volumen específico del líquido es mayor que el de la fase sólida ( $V'_0 > V_0$ ), al elevar la presión ( $dp > 0$ ), el punto de fusión sube; si  $V'_0 < V_0$ , al elevar la presión, el punto de fusión desciende. Por ejemplo, el volumen específico del hielo a  $0^\circ\text{C}$  es  $V_0 = 1,0908 \text{ cm}^3/\text{g}$ , el volumen específico del agua a la misma temperatura es  $V'_0 = 1,0001 \text{ cm}^3/\text{g}$ , el calor de fusión del hielo  $\lambda = 79 \text{ cal/g} = 33 \cdot 10^9 \text{ erg/g}$ . De aquí que, para valores de  $T$  próximos a  $273^\circ \text{K}$ , al variar la presión en  $dp$  se produce un cambio de temperatura de fusión

$$dT = -273 \frac{0,0907}{33 \cdot 10^9} dp.$$

donde  $p$  se da en barías.

Si  $p$  se expresa en atmósferas, tenemos que

$$dT = -0,0076 dp.$$

De aquí que para disminuir la temperatura de fusión del hielo en  $1^\circ$ , hay que aumentar la presión en  $\frac{1}{0,0076} \text{ atm} \approx 130 \text{ atm}$ , que concuerda con los datos arriba aducidos.

La temperatura de fusión depende en alto grado de la pureza de la substancia dada. A veces, impurezas insignificantes pueden hacer descender notablemente la temperatura de fusión. Para las aleaciones que no son composiciones químicas estrictamente determinadas, sino que pueden obtenerse en proporciones cualesquiera de los componentes fundidos, la temperatura de fusión es una función característica de la composición de la aleación (fig. 238). Sea una aleación formada de dos elementos  $A$  y  $B$ . Tomemos como abscisas la cantidad de las substancias  $A$  y  $B$  de la aleación, teniendo en cuenta que de izquierda a derecha se indica el sentido del aumento de la cantidad de la substancia  $A$ . Tomemos como ordenadas las temperaturas de fusión. El punto  $T_B$  representa la temperatura de fusión de la substancia pura  $B$ ; pequeñas impurezas de la substancia  $A$  acarrear un descenso de la temperatura de fusión, que alcanza su mínimo en el punto  $C$ . La composición de la aleación correspondiente a este punto  $C$  se denomina *eutéctica*. Después, la temperatura de fusión se eleva, alcanzando el punto  $T_A$  que pertenece a la substancia pura  $A$ . De la marcha de la curva se ve que una pequeña adición del segundo componente (tanto del menos fusible al más fusible, como del más fusible al menos fusible), siempre acarrea un descenso de la temperatura de fusión en comparación con la temperatura de fusión de la substancia pura.

Los sólidos, como los líquidos, en mayor o menor grado se evaporan a cualquier temperatura formando el vapor de la substancia dada.

Enfriemos un líquido en un recipiente cerrado y supongamos que sobre él no hay más que vapor saturado. A medida que desciende la temperatura, la presión del vapor disminuye. Supongamos que

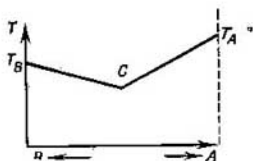


Fig. 238. Dependencia entre la temperatura de fusión y la composición de la aleación.

esta variación de la presión en función de la temperatura viene representada por la curva  $CD$  de la fig. 239.

El punto  $D$  corresponde a la temperatura de solidificación del líquido bajo la presión del vapor saturado. Al alcanzar el punto  $D$ ,

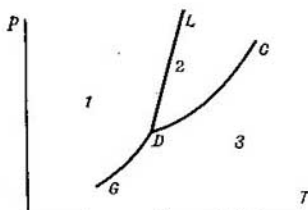


Fig. 239. Punto triple:  
1 — fase sólida; 2 — fase líquida;  
3 — fase gaseosa.

si se le sigue restando calor, empieza el paso del líquido al estado sólido; pero la temperatura permanece constante mientras toda la masa de líquido no se solidifique. Durante todo este tiempo, la presión del vapor saturado también permanece constante e igual a la ordenada del punto  $D$ . Cuando todo el líquido pase al estado sólido, sobre el sólido seguirá habiendo vapor saturado. Con el ulterior enfriamiento del sólido, empieza a descender también la presión del vapor saturado, pero según la curva  $DG$ .

Así tenemos que en el punto  $D$  coinciden dos curvas: la curva  $GD$ , que representa la presión del vapor saturado en función de la temperatura sobre una substancia en estado sólido, y la  $CD$  que representa lo mismo cuando la misma substancia está en estado líquido. A temperaturas inferiores a la correspondiente a la abscisa del punto  $D$ , el vapor no puede estar en equilibrio más que con el cuerpo sólido; a temperaturas superiores a ésta, el vapor puede estar

en equilibrio solamente con el líquido. En el punto *D*, los tres estados de la substancia, sólido, líquido y vapor saturado sobre ellos, o como se dice, las tres fases, se hallan en equilibrio. Por eso, el punto *D* se denomina *punto triple*.

La temperatura del punto triple es la de fusión de la substancia que se halla a la presión de su vapor saturado. Si la substancia se somete a mayores presiones, la temperatura de fusión también varía. Como se ha indicado, para la mayoría de los cuerpos, al aumentar la presión, se eleva también la temperatura de fusión.

Se puede construir una curva que exprese la dependencia entre la temperatura de fusión y la presión. Esta curva pasará por el punto triple *D*. En la fig. 239 esta curva viene representada por la línea *DL*. La fig. 239 se refiere al caso cuando la temperatura de fusión del cuerpo aumenta con la presión.

Como la temperatura de fusión depende muy poco de la presión (la curva *DL* está muy empinada), a las presiones corrientes (del orden de una atmósfera), la temperatura de fusión coincide con la del punto triple.

En la mayor parte de los casos se opera con cuerpos a temperaturas mucho menores que la del punto triple (hierro y otros metales a la temperatura de la habitación), por eso la presión de su vapor saturado es insignificante, y la evaporación de estos cuerpos sólidos prácticamente no existe. Pero cerca del punto triple, la presión del vapor saturado puede notarse perfectamente. Así tenemos que el agua en el punto triple (a  $0,00748^{\circ}\text{C}$ ), tiene una presión de vapor saturado de  $p_0 = 4,58$  mm Hg, a  $-1^{\circ}\text{C}$ , la presión del vapor saturado es de  $4,22$  mm Hg y a  $-10^{\circ}\text{C}$  aún sigue siendo igual a  $1,95$  mm Hg.

Esta elasticidad relativamente grande del vapor saturado explica la evaporación fácilmente perceptible del hielo, y en particular, el hecho de «secarse» la ropa mojada a temperaturas bajo cero. El yodo, en el punto triple ( $114^{\circ}\text{C}$ ), tiene una presión de vapor saturado igual a  $90$  mm Hg. Este alto valor de la presión del vapor saturado permite fácilmente demostrar en los cristales de yodo el proceso de evaporación («sublimación») de los cuerpos sólidos.

Una serie de substancias tienen, incluso en el punto triple, bajas presiones del vapor saturado; por ejemplo, la plata, a la temperatura de fusión ( $962^{\circ}\text{C}$ ), tiene una presión de vapor saturado que no es más que de  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg.

§ 95. Estructura cuasicristalina de los líquidos. En el § 78 ya se ha indicado que la naturaleza de los líquidos, sobre todo cerca de la temperatura de solidificación, se parece en mucho a la de los sólidos. Ahora vamos a examinar con mayor detención este parecido.

Ante todo hay que señalar que en la fusión (o en la solidificación), las propiedades de la substancia varían mucho menos que en la vaporización.

Ya se ha indicado que la fusión va acompañada de variaciones mucho menores del volumen específico que la vaporización, si ésta transcurre a temperaturas inferiores a la crítica.

Los calores de fusión son pequeños en comparación con los de evaporación.

Por ejemplo, a las temperaturas de ebullición, los calores de evaporación del sodio y del mercurio son respectivamente de 25 000 cal/mol y 14 000 cal/mol.

Los calores de fusión de los mismos elementos son respectivamente de 610 cal/mol y 570 cal/mol.

En la tabla XVII se comparan los calores específicos molares de una serie de sustancias en los estados sólido y líquido.

Tabla XVII

Calores específicos molares a presión constante de sustancias sólidas y líquidas

Substancia	Na	Hg	Pb	Zn	Al	HCl	CH <sub>4</sub>
$C_p$ (sólido)	7,6	6,7	7,2	7,2	6,14	12,27	10,0
$C_p$ (líquido)	8,0	6,7	7,7	7,9	6,25	14,73	13,5

De la tabla se ve que los calores específicos molares, tanto de los cuerpos químicamente simples como de los compuestos, al pasar del estado sólido al líquido varían poco. Esto indica que el carácter del movimiento térmico de las partículas en estado líquido se aproxima al carácter del movimiento térmico de las partículas en estado sólido. En esta deducción se basa la teoría de Y. Frenkel señalada en el § 78, según la cual las moléculas del líquido oscilan alrededor de las posiciones temporales de equilibrio. La diferencia entre los estados líquido y sólido se reduce a lo siguiente: en los cuerpos sólidos, cada partícula (átomo o ion) oscila alrededor de una posición determinada de equilibrio, que permanece constante durante largo tiempo; en los líquidos, cada partícula también oscila alrededor de una posición determinada de equilibrio, pero en el transcurso de un intervalo de tiempo mucho menor, después del cual su posición de equilibrio varía. Designando el tiempo medio  $\tau$  durante el cual la partícula permanece alrededor del lugar determinado de equilibrio, con el nombre de tiempo de vida «sedentaria», tenemos que el estado sólido de la sustancia se caracteriza por una mayor duración de la vida «sedentaria» que el líquido.

En los párrafos anteriores hemos visto que en el estado sólido cristalino de los cuerpos, las partículas están dispuestas con deter-

minada simetría espacial según los vértices de una red geométrica regular. Se pregunta: ¿existe también algún orden en la disposición de las partículas del líquido (mejor dicho, en las posiciones temporales de equilibrio)? Una serie de hechos nos obliga a contestar afirmativamente a esta pregunta: las oscilaciones térmicas de las partículas de los líquidos no son independientes; en los líquidos puede haber las mismas ondas elásticas de radiación calorífica que en los sólidos (pág. 415); los rayos X, al atravesar un líquido, revelan, aunque borroso, un determinado y perceptible cuadro de difracción (véase el t. III). Pero al mismo tiempo hay que notar que los líquidos (excepto raros casos), no revelan ninguna anisotropía, la cual es característica de los sólidos cristalinos con su distribución regular de las partículas según los vértices de la red geométrica. Estas aparentes contradicciones se vencen basándose en la hipótesis según la cual en los líquidos existe la llamada «ordenación próxima» en la disposición de las partículas.

Por «ordenación próxima» se sobreentiende la disposición aproximadamente regular que tienen las partículas cercanas a la partícula dada. A medida que nos alejamos de la partícula dada, el orden de la disposición de las demás partículas respecto a la dada, se alterará más y más. En los límites de un volumen considerable, prácticamente las partículas están dispuestas desordenadamente. Esta disposición de las partículas corresponde a una estructura diferente de la verdaderamente cristalina de los sólidos, en que tiene lugar la «ordenación lejana» u «orden de largo alcance». En la «ordenación lejana», las partículas se disponen regularmente según los vértices de la red geométrica en un volumen considerable.

De lo dicho se deduce que el líquido tiene, hasta cierto grado, una estructura ordenada solamente dentro de los límites de pequeños volúmenes. Esta estructura se denomina *cuasicristalina*.

Al elevar la temperatura, la duración de la vida «sedentaria» de las partículas del líquido se hace cada vez menor, y el líquido, por sus cualidades, se aparta de los sólidos y se acerca a los gases densos.

La teoría aducida permite también explicar las propiedades mecánicas de los líquidos.

Como se sabe, los líquidos fluyen. Sin embargo, cuando actúan fuerzas en intervalos de tiempo muy breves, los líquidos viscosos revelan la propiedad de ser frágiles y son capaces de sufrir deformaciones elásticas. Ya en la segunda mitad del siglo pasado, Maxwell desarrolló la teoría formal del estado de la substancia en el cual se podían revelar al mismo tiempo la fluidez y la deformación elástica.

La tensión en esta substancia no desaparece inmediatamente al cesar la acción de la fuerza, sino según la ley:

$$p_t = p_0 e^{-t/\tau},$$

donde  $p_0$  es el valor de la tensión inicial,  $p_t$  es el valor de la tensión al cabo del tiempo  $t$  después de cesar la acción de la fuerza. La magnitud  $\tau$  se denomina *tiempo de relajación*.

Según Maxwell, la substancia se comporta como un sólido, si la fuerza actúa durante un intervalo de tiempo menor que el tiempo de relajación  $\tau$ , y como un líquido, si la fuerza actúa durante un tiempo mayor que  $\tau$ . Según la teoría de Frenkel, la substancia debe comportarse como un sólido solicitada por fuerzas tan fugaces, que su duración es menor que el de la vida «sedentaria» de las partículas. Efectivamente, durante intervalos de tiempo tan pequeños, las partículas permanecen alrededor de sus posiciones de equilibrio, y la substancia tiene la estructura característica del estado sólido. Si el tiempo en que actúan las fuerzas es mayor que el de la vida «sedentaria» de las partículas, la substancia revela la existencia de un flujo viscoso, es decir, se comporta como líquido. De esta manera tenemos que, en la teoría de Y. Frenkel, el tiempo de relajación adquiere sentido físico: coincide con el tiempo de vida «sedentaria» de las partículas.

§ 96. *Absorción y adsorción de los gases por los sólidos.* Los experimentos demuestran que si un cuerpo sólido cualquiera, que ha estado en contacto con un gas, se coloca en un recipiente del cual se va extrayendo el aire, el cuerpo empieza a emanar el gas con que había estado en contacto. De aquí se deduce que los sólidos absorben gases.

Esta absorción será tanto mayor cuanto mayor sea la presión del gas y cuanto mayor sea la superficie del sólido. Los materiales en polvo absorben mucho más que los trozos grandes de la misma composición y de la misma masa. Esto demuestra que la absorción, aunque sea en parte, tiene carácter de adherencia del gas a la superficie del sólido.

Un estudio más detallado indica que hay dos clases diferentes de imbibición de los gases por los sólidos: *absorción y adsorción*. La *adsorción* es la adherencia del gas a la superficie del sólido formando una delgada capa. La *absorción* u *oclusión* es la imbibición del gas por toda la masa del sólido, es decir, un proceso análogo a la disolución de los gases en los líquidos.

El gas adsorbido puede formar en la superficie del sólido una fina película monomolecular análoga a las capas monomoleculares que pueden existir en la superficie de los líquidos (§ 83).

La formación de una capa monomolecular de gas en la superficie de un sólido se debe a las grandes fuerzas de interacción existentes entre las moléculas del gas y del sólido. Hay que considerar que estas fuerzas tienen carácter de atracción y actúan solamente a pequeñas distancias. Por eso, cuando sobre la primera capa de moléculas de gas se posan moléculas nuevas, sobre éstas actúan solamente fuerzas de parte de las moléculas de la primera capa, y no de las moléculas



las del sólido; estas fuerzas son insuficientes para retener las moléculas del gas en una segunda capa.

En el vacío, la capa de moléculas adsorbida se desprende y se libera poco a poco de la superficie del sólido. Cuanto mayor sea la temperatura, con más rapidez se efectuará el proceso de desprendimiento del gas de la superficie del sólido.

La absorción u oclusión se realiza generalmente a elevadas temperaturas, ya que sólo a estas temperaturas se observa cierta difusión del gas hacia el interior del sólido.

Algunos sólidos son capaces de ocluir gas en grandes cantidades, ocurriendo que el volumen del gas absorbido (reducido a las condi-

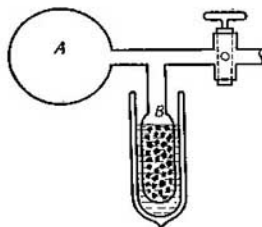


Fig. 240. Mejoramiento del vacío absorbiendo gases con carbón enfriado.

ciones normales) puede ser centenares de veces superior al propio volumen del sólido. El paladio candente puede absorber un volumen de hidrógeno (considerado a la presión normal) 1 000 veces superior al propio volumen del paladio. Los metales alcalinos absorben hidrógeno en alto grado, sobre todo el sodio. Al calentar estos metales en el vacío, los gases absorbidos se desprenden.

Los fenómenos de adsorción y de absorción (occlusión) desempeñan una gran función en la técnica del vacío. Para extraer el gas de las partes sólidas (sobre todo de las metálicas) introducidas en el recipiente o aparato en que se hace el vacío, hay que calentarlas a elevada temperatura extrayendo continuamente el aire. Por otro lado, el fenómeno de adsorción se utiliza para mejorar el vacío. Para estos fines se utiliza principalmente la capacidad del carbón de leña de adsorber en alto grado muchos gases, sobre todo a bajas temperaturas.

Al recipiente *A*, en el que se quiere elevar el grado de vacío (fig. 240), se une el recipiente *B* lleno de carbón sin gases. Al sumergir el recipiente *B* en el aire líquido, se enfría hasta la temperatura de  $-184^{\circ}\text{C}$  absorbiendo el resto de gas del recipiente *A*. De esta manera se puede obtener un vacío del orden de  $10^{-6}$  mm Hg.

En la tabla XVIII se dan (reducidos a las condiciones normales) los volúmenes de diferentes gases absorbidos por unidad de volumen de carbón a la temperatura del aire líquido.

De la tabla XVIII se ve que el gas que menos se absorbe a la temperatura del aire líquido es el helio. Esta propiedad del helio se utiliza para purificarlo: al hacer pasar helio impuro por un recipiente con carbón enfriado, los gases que acompañan al helio (nitrógeno, oxígeno, etc.) son en alto grado absorbidos por el carbón, mientras que el propio helio se absorbe en muy pequeñas cantidades.

Para que el carbón posea la propiedad de absorber en alto grado los gases, debe obtenerse en forma porosa y libre de los hidrocarburos que generalmente lleva en los poros. Para ello se calienta en un recipiente cerrado a la temperatura de 350--400° C, introduciendo y extrayendo alternativamente aire.

Esta elaboración se denomina *activación del carbón*. La activación del carbón se utiliza también en la técnica de la defensa militar: las caretas antigás corrientes llevan carbón activado.

Tabla XVIII  
Volumen de gases absorbidos por  
el carbón a la temperatura del aire  
líquido

Gas	Volumen de gas absorbido por unidad de volumen de carbón
Helio . . . . .	15
Hidrógeno . . . . .	135
Nitrógeno . . . . .	155
Argón . . . . .	175
Oxígeno . . . . .	230

En la superficie del sólido se pueden adsorber líquidos, además de gases. Las sustancias adsorbidas cambian las propiedades de la superficie del sólido. Algunos sólidos, debido a las sustancias adsorbidas en la superficie, tienen menor tenacidad. Al parecer, en este caso, desempeñan una función muy importante las grietas microscópicas y las rendijas entre los cristales de los cuerpos (metales) policristalinos. Las moléculas del líquido adsorbido penetran en las grietas microscópicas y las ensanchan. Este fenómeno tiene utilidad práctica: mojado la superficie del sólido con el líquido correspondiente se puede disminuir el trabajo necesario para cortar una pieza.