

## § 59. Proceso adiabático.

Estudiemos ahora unos cuantos procesos termodinámicos de los más simples.

Es muy simple el proceso de expansión del gas en el vacío: al principio, el gas se halla en una parte del recipiente separada del resto por un tabique y después de abrir el orificio del tabique, el gas ocupa todo el recipiente. Como en esta expansión, el gas no efectúa ningún trabajo, la energía permanecerá constante: la energía  $E_1$  del gas antes de la expansión será igual a la energía  $E_2$  después de la misma,

$$E_1 = E_2.$$

La energía del gas perfecto depende, como ya se sabe, sólo de la temperatura; por eso, de la constancia de la energía se desprende la constancia de la temperatura del gas perfecto al expandirse en el vacío. Sin embargo, la temperatura de los gases bastante alejados del perfecto, varía al expandirse en el vacío.

El proceso de expansión del gas denominado *adiabático*, se diferencia en mucho del de expansión en el vacío. El proceso adiabático desempeña un gran papel y aquí lo estudiaremos detalladamente.

Para el proceso adiabático es característico que el gas permanezca todo el tiempo bajo una presión exterior igual a la elasticidad del propio gas. Otra condición del carácter adiabático consiste en que, durante todo el proceso, el gas permanece aislado térmicamente del medio ambiente, es decir, no cede ni adquiere calor de ninguna parte.

Lo más sencillo es representarse la expansión o compresión adiabática del gas que se halla en un recipiente cilíndrico aislado térmicamente y con un émbolo. Si el émbolo se saca bastante lentamente, el gas se expandirá siguiendo al émbolo y la presión en cada instante corresponderá al volumen total que ocupe en el momento dado. Aquí, las palabras «bastante lentamente» indican que la lentitud del proceso debe ser tal, que en el gas haya tiempo de establecerse el equilibrio térmico correspondiente a la posi-

ción instantánea del émbolo. Si por el contrario, el émbolo se sacase rápidamente, el gas no tendría tiempo para seguirlo y detrás del émbolo se crearía una región de bajas presiones hacia la cual se expansionaría el gas (de manera análoga, al introducir rápidamente el émbolo, debajo del mismo se crearía una región de presión elevada). Este proceso no sería adiabático. Prácticamente, esta condición de lentitud, en el caso dado, se cumple con facilidad. El análisis demuestra que esta condición se infringiría solamente cuando el émbolo se desplazase a velocidades comparables con la del sonido en el gas. Por eso, en la realización práctica de la expansión adiabática, en primer lugar se plantea la condición de aislamiento térmico, que exige «bastante rapidez» del proceso, durante el cual el gas no ha de tener tiempo de intercambiar calor con el medio exterior. Está claro que esta condición es compatible por completo con la condición señalada antes de «con bastante lentitud», y depende del minucioso aislamiento térmico del recipiente y se puede decir que tiene un carácter secundario, no relacionado con la propia naturaleza del proceso. Por esta causa, en Física se caracteriza el proceso adiabático precisamente como proceso que satisface, en primer lugar, la condición de «bastante lentitud», condición de carácter fundamental. En el § 62 volveremos a tratar del papel de esta condición. En el proceso adiabático ya no se puede afirmar que la energía interna del propio gas permanece constante, ya que el gas, en la expansión, efectúa un trabajo (o, en la compresión, se invierte un trabajo en comprimirlo). La ecuación general del proceso adiabático se obtiene si en la relación  $dQ = dE + p dV$  se coloca la cantidad de calor  $dQ$  igual a cero en correspondencia con la condición de aislamiento térmico. De esta manera, una variación infinitamente pequeña del estado del cuerpo en el proceso adiabático se caracteriza por la ecuación:

$$dE + p dV = 0.$$

Apliquemos esta ecuación a la expansión (o compresión) adiabática del gas perfecto. Para simplificar consideraremos que todas las magnitudes se refieren a un mol de gas.

La energía del gas perfecto es función solamente de la temperatura, teniendo presente que la derivada  $\frac{dE}{dT}$  es

el calor específico  $c_V$ ; por consiguiente, en la ecuación del proceso adiabático se puede sustituir  $dE$  por  $c_V dT$ :

$$c_V dT + p dV = 0.$$

Colocando aquí  $p = RT/V$  y dividiendo toda la ecuación por  $T$ , se obtiene la siguiente relación:

$$c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

Supongamos ahora que el calor específico del gas en el intervalo de temperaturas que nos interesa es constante (recordemos que para los gases monoatómicos esto se cumple siempre, y para los diatómicos, en considerable parte del intervalo de temperaturas). En este caso, la relación obtenida se puede escribir en la forma  $d(c_V \ln T + R \ln V) = 0$ ,

de donde,

$$c_V \ln T + R \ln V = \text{const},$$

o, después de potenciar,

$$T^{c_V} V^R = \text{const}.$$

Por último, recordando que para el gas perfecto  $c_p - c_V = R$  y elevando la igualdad a la potencia  $1/c_V$ , escribiremos la igualdad en la forma definitiva:

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

donde  $\gamma = c_p/c_V$ .

Así se ve que en el proceso adiabático, la temperatura y el volumen del gas perfecto varían de manera que el producto  $TV^{\gamma-1}$  permanece constante. Como  $\gamma$  siempre es mayor que la unidad,  $\gamma - 1 > 0$  y, por consiguiente, la expansión adiabática va acompañada de enfriamiento, y la compresión, de calentamiento del gas.

Combinando la ecuación escrita con la fórmula  $pV = RT$ , se puede obtener una relación análoga que enlace la variación de la temperatura y la presión en el proceso adiabático,

$$Tp^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const},$$

y la relación

$$pV^\gamma = \text{const},$$

que enlaza la presión con el volumen (esta última ecuación se denomina *ecuación adiabática*).

En la expansión isotérmica del gas, la presión disminuye, siendo inversamente proporcional a la primera potencia del volumen  $V$ , mientras que en la adiabática, como se ve, la presión es inversamente proporcional a  $V^\gamma$ , es decir, disminuye con mayor rapidez (ya que  $\gamma > 1$ ). Si se representan estos procesos gráficamente en un diagrama  $p, V$ , se obtendrán dos curvas: una isoterma y otra adiabata (que se cortan en un punto  $p_0, V_0$  que representa el estado inicial del gas), y la segunda curva tendrá mayor pendiente que la primera (fig. 1).

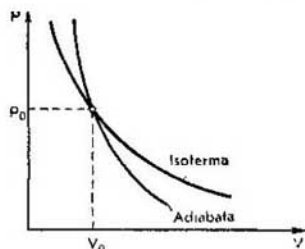


Fig. 1.

Esta propiedad se puede formular de otra manera, si se considera la variación del volumen como función de la presión (es decir, dándole un giro de  $90^\circ$  a la fig. 1) y se caracteriza esta dependencia mediante el coeficiente de compresibilidad  $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$  (V. el § 58 donde se ha tenido en cuenta el caso isotérmico). Entonces es fácil ver que la compresibilidad adiabática del gas es menor que la isotérmica

$$\kappa_{\text{adiab.}} < \kappa_{\text{isot.}}$$

Esta desigualdad deducida aquí para los gases, en realidad es justa para todos los cuerpos, y es consecuencia del principio de Le Chatelier-Braun.

Por el contrario, otra propiedad del proceso adiabático del gas, calentamiento del gas en la compresión, no es una propiedad universal de la compresión adiabática de cualquier cuerpo. Esto se ve del mismo principio de Le Chatelier-Braun. Si se comprime un cuerpo sin comunicarle calor (que pueda influir en la temperatura del mismo), la temperatura de éste variará de manera que se oponga a la compresión. Para la inmen-

sa mayoría de los cuerpos, los que se dilatan al calentarse, esto significa que en la compresión adiabática la temperatura debe elevarse (y viceversa, bajar en la expansión). Pero de estos mismos razonamientos se ve claro que si el volumen del cuerpo disminuye al calentarlo, su compresión adiabática irá acompañada de un enfriamiento.

## § 60. Efecto Joule-Thomson

Considerable interés representan los procesos en los cuales el gas o el líquido pasa de manera estable de una presión a otra sin intercambiar calor con el medio ambiente. La *estabilidad* del proceso, en este caso, indica que las dos presiones permanecen constantes durante todo el flujo de gas o líquido.

Este paso, hablando en general, va acompañado de un flujo de gas (o de líquido) a cierta velocidad distinta de cero. No obstante, esta velocidad artificialmente se puede reducir y hacer muy pequeña, si se le hace pasar de una presión a otra a través de un obstáculo que produzca gran rozamiento (tal obstáculo puede ser, por ejemplo, un tabique poroso o un pequeño orificio).

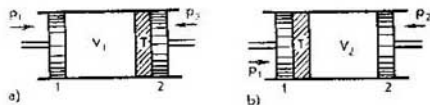


Fig. 2.

El paso estable de un gas aislado térmicamente de una presión a otra sin adquirir velocidad más o menos considerable, se denomina *efecto* o *expansión de Joule-Thomson*.

Esquemáticamente, el efecto Joule-Thomson se puede representar como el paso del gas que se halla en un recipiente cilíndrico, a través de un tabique poroso  $T$  (fig. 2,  $a, b$ ), en el cual la constancia de las presiones a ambos lados del tabique se consigue mediante dos émbolos  $1$  y  $2$ , con los cuales se mantienen las presiones necesarias  $p_1$  y  $p_2$ .

Supongamos que el gas, al principio ocupe el volumen  $V_1$  entre el émbolo  $1$  y el tabique  $T$  (fig. 2,  $a$ ). Desplacemos hacia el interior del cilindro el émbolo  $1$  y hacia fuera el émbolo  $2$ , conservando siempre invariables las presiones  $p_1$  y  $p_2$  sobre los émbolos. Como resultado, el gas, infiltrándose a poca velocidad a través del tabique poroso, ocupará el volumen  $V_2$

entre el tabique y el émbolo 2 y se hallará a la presión  $p_2$  (fig. 2, b).

Como en este proceso no hay intercambio de calor con el medio circundante, el trabajo realizado por los émbolos debe ser igual a la variación de la energía interna del gas. Como las presiones del gas durante el proceso permanecen constantes, el trabajo realizado por el émbolo 1 al expulsar el gas del volumen  $V_1$ , será igual simplemente al producto  $p_1V_1$ . En lo que se refiere al émbolo 2, tendremos que el gas, al pasar a través del tabique, realiza un trabajo. Por eso, el trabajo total realizado por los émbolos con el gas será igual a  $p_1V_1 - p_2V_2$ . Este trabajo, como ya se ha dicho, debe ser igual al incremento de la energía interna del gas:

$$p_1V_1 - p_2V_2 = E_2 - E_1,$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías internas de la cantidad de gas considerado en los estados inicial y final respectivamente. Por eso

$$E_1 + p_1V_1 = E_2 + p_2V_2,$$

o

$$W'_1 = W'_2,$$

donde  $W' = E + pV$  es la entalpia.

De esta manera, en el efecto Joule-Thomson se conserva la entalpia del gas.

Para el gas perfecto, tanto la energía como la entalpia dependen solamente de la temperatura. Por eso, a igualdad de entalpías, habrá igualdad de temperaturas. En otras palabras, si el efecto Joule-Thomson transcurre en un gas perfecto, la temperatura no varía. En los gases reales, la temperatura varía en el efecto Joule-Thomson y esta variación puede ser considerable. Por ejemplo, el aire, al expansionarse a la temperatura ambiente desde la presión de 200 atm hasta la presión de 1 atm, se enfría aproximadamente en  $40^\circ$ .

A temperaturas bastante elevadas, todos los gases al expansionarse se calientan en el efecto Joule-Thomson, y a temperaturas más bajas (y presiones no muy elevadas), se enfrían; por consiguiente, hay una temperatura (*punto o temperatura de inversión*), a partir de la cual la variación de la temperatura en el efecto Joule-Thomson cambia de signo. La posición del punto de inversión depende de la presión y es diferente para los distintos gases. Por

ejemplo, el aire, ya a la temperatura ambiente se enfría en la expansión Joule-Thomson, mientras que para conseguir el mismo efecto en el hidrógeno, hay que enfriarlo previamente lo menos hasta la temperatura de unos  $200^{\circ}$  K, y el helio, hasta  $40^{\circ}$  K.

La variación de la temperatura en el efecto Joule-Thomson se utiliza ampliamente en la técnica para licuar gases. En este caso, para disminuir la velocidad del gas se utiliza un orificio pequeño corriente (llamado válvula de estrangulación) y todo el proceso se denomina *estrangulación*.

### § 61. Flujo estacionario

En el efecto Joule-Thomson, el gas pasa de manera estable de una presión a otra, eliminándose artificialmente la velocidad de la corriente del gas mediante el rozamiento. No obstante, los resultados obtenidos al estudiar este proceso son fáciles de generalizar para cualquier flujo estacionario de gas (o de líquido) aislado térmicamente que fluye a una velocidad distinta de cero.

La diferencia consiste únicamente en que en este caso ya no se puede despreciar la energía cinética del gas que fluye. El trabajo realizado con el gas se invierte en aumentar la energía del mismo; pero ahora, en esta energía entra no sólo la energía interna, sino también la cinética del movimiento como un todo. En otras palabras, para el flujo estacionario de un gas o líquido se cumple la relación

$$\frac{Mv^2}{2} + E + pV = \text{const},$$

o

$$\frac{Mv^2}{2} + W = \text{const},$$

donde  $W$  y  $M$  son la entalpia y la masa de cierta cantidad de sustancia, y  $v$ , la velocidad de la misma en el flujo. Esta ecuación indica que la magnitud  $\frac{Mv^2}{2} + W$  de esta cantidad de sustancia es la misma en cualquier lugar en que se halle.

En el caso en que haya necesidad de tener en cuenta también la energía potencial en un campo gravitatorio (al fluir un líquido, ya que para el gas esto no es esencial), se puede escribir, de manera análoga, que

$$\frac{Mv^2}{2} + Mgz + E + pV = \text{const},$$

donde  $z$  es la altura a que se halla el lugar dado del flujo.

Supongamos que el movimiento del flujo no va acompañado de rozamiento considerable alguno, tanto en el interior de la misma sustancia que fluye, como por parte de cualquier obstáculo exterior (este caso, en cierto sentido es el opuesto al efecto Joule-Thomson, en el cual el rozamiento desempeña un papel considerable). En estas condiciones se puede considerar que no sólo el flujo, en su totalidad, está aislado térmicamente del medio exterior (como se ha considerado al principio), sino también el movimiento de cada parte independiente de la sustancia. De haber rozamiento considerable, esto no ocurriría así, ya que el calor del rozamiento se desprendería en el interior del flujo. En otras palabras, se puede considerar que en el proceso del movimiento, cada parte de la sustancia se expande (o se comprime) adiabáticamente. Examinemos, por ejemplo, en estas condiciones, la salida del gas de un recipiente en el cual se halla a la presión  $p$  diferente de la atmosférica  $p_0$ . Si la efusión se produce a través de un orificio suficientemente pequeño, la velocidad del gas en el interior del recipiente se puede considerar igual a cero. La velocidad del chorro que sale  $v$  se determinará de la igualdad.

$$W_0 + \frac{v^2}{2} = W$$

(aquí se ha supuesto que la masa  $M$  es igual a 1 g, de manera que  $W$  y  $W_0$  son las entalpías de 1 g de gas en el interior del recipiente y en el chorro que sale). Si consideramos perfecto el gas y su calor específico independiente de la temperatura, de la fórmula  $C_p = \frac{dW}{dT}$ , o de la  $dW = C_p dT$  (V. el § 56), se desprende que  $W - W_0 = C_p (T - T_0)$ , de donde

$$v^2 = 2C_p (T - T_0).$$

Por último, la temperatura  $T_0$  del chorro que sale se puede expresar en función de la temperatura  $T$  del gas del recipiente mediante la ecuación de la expansión adiabática del gas obtenida en el § 59, según la cual el producto  $Tp^{-(\gamma-1)/\gamma}$  permanece constante:

$$T_0 = T \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Así, definitivamente obtenemos la siguiente fórmula



que determina la velocidad del flujo del gas:

$$v^2 = 2C_p T \left[ 1 - \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

El flujo de los líquidos, debido a la relativamente pequeña compresibilidad, como regla, no va acompañado de variación considerable del volumen. En otras palabras, el líquido que fluye se puede considerar incompresible, de densidad constante.

La ecuación de la corriente estacionaria (sin rozamiento) de estos líquidos es de aspecto muy simple. En este caso, la ecuación general del proceso adiabático ( $dE + p dV = 0$ ) se reduce simplemente a  $dE = 0$ , ya que  $dV = 0$  debido a la incompresibilidad del líquido. De otra manera, la energía  $E$  permanece constante y, por lo tanto, se puede prescindir de ella en la parte izquierda de la ecuación

$$\frac{Mv^2}{2} + E + pV - Mgz = \text{const},$$

Dividiendo esta ecuación por la masa  $M$  y observando que la relación  $M/V$  es la densidad  $\rho$  del líquido, hallamos en definitiva que a lo largo del flujo estacionario aislado térmicamente de un líquido incompresible que se desplaza sin rozamiento, permanece constante la magnitud siguiente:

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} - gz = \text{const}.$$

Esta es la denominada *ecuación de Bernoulli*.

Como ejemplo veamos el movimiento de un líquido por un tubo de sección variable. Para simplificar consideraremos que el tubo está dispuesto horizontalmente. En este caso, la fuerza de la gravedad no influirá en el movimiento y la ecuación de Bernoulli será

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \frac{v_0^2}{2} + \frac{p_0}{\rho},$$

donde  $v_0$  y  $v$  son las velocidades de la corriente en dos secciones cualesquiera del tubo, y  $p_0$  y  $p$ , las correspondientes presiones. Si las áreas de estas secciones son respectivamente  $S_0$  y  $S$ , los volúmenes del líquido que pasa por ellas en 1 s serán  $v_0 S_0$  y  $vS$ ; y como el líquido se supone incompresible,  $v_0 S_0 = vS$ , de donde

$$v = v_0 \frac{S_0}{S},$$

es decir, la velocidad de un líquido incompresible en una sección cualquiera es inversamente proporcional al área de ésta. Colocando este valor de  $v$  en la ecuación de Bernoulli se obtiene la relación que une la presión con el área de la sección

$$p = p_0 + \frac{\rho}{2} (v_0^2 - v^2) = p_0 + \frac{\rho v_0^2}{2} \left(1 - \frac{S_0^2}{S^2}\right).$$

Se ve que en los lugares más anchos del tubo, la presión es mayor que en los estrechos.

Apliquemos ahora la ecuación de Bernoulli para determinar la velocidad del chorro del líquido que sale de un recipiente a través de un pequeño orificio. Como la superficie del orificio se considera pequeña en comparación con la de la sección transversal del recipiente, la velocidad con que disminuye el nivel del líquido del recipiente, se puede despreciar. Teniendo en cuenta, además, que la presión en la superficie del líquido del recipiente y la del chorro son iguales a la atmosférica, de la ecuación de Bernoulli obtenemos que

$$\frac{v^2}{2} + gz_1 = gz_2,$$

donde  $v$  es la velocidad de salida del chorro, y  $z_2$  y  $z_1$ , las alturas de la superficie del líquido del recipiente y del lugar de salida del líquido; por consiguiente,

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

donde  $h = z_2 - z_1$ . Esta fórmula se denomina *fórmula o teorema de Torricelli* e indica que la velocidad de salida del líquido por un pequeño orificio coincide con la de caída del cuerpo desde la altura  $h$  igual a la altura de la columna de líquido del recipiente que está por encima del orificio.

## § 62.

### Irreversibilidad de los procesos termodinámicos

Los movimientos mecánicos de los cuerpos materiales realizados según las leyes de la Mecánica, se distinguen por la siguiente propiedad excepcional: cualquiera que sea el movimiento mecánico del cuerpo, siempre se puede efectuar el movimiento contrario, es decir, un movimiento en el cual el cuerpo pasa por los mismos puntos del espacio a la misma velocidad que en el movimiento directo; pero en sentido opues-

to. Sea, por ejemplo, un cuerpo lanzado en un campo gravitatorio formando cierto ángulo con el horizonte. Después de describir determinada trayectoria, caerá sobre la Tierra en cierto lugar. Si ahora se lanza el cuerpo desde este mismo lugar, con el mismo ángulo con que ha caído y a la misma velocidad, el cuerpo describirá la misma trayectoria, pero en sentido contrario, y caerá en el lugar inicial (a condición de que se pueda desprestigiar la resistencia del aire).

Esta *reversibilidad* de los movimientos mecánicos se puede formular de otro modo, a saber: como simetría de los tiempos futuro y pasado, es decir, simetría en la variación del signo del tiempo. La simetría de los movimientos mecánicos se deduce directamente de las propias ecuaciones del movimiento. Efectivamente, al cambiar el signo del tiempo, cambia el signo y la velocidad de la partícula, mientras que la aceleración que entra también en la ecuación, conserva el signo.

Otra cosa completamente distinta tenemos en los fenómenos termodinámicos. Si se produce un proceso termodinámico, como regla general es imposible el proceso inverso, es decir, el proceso en el cual se producen los mismos estados termodinámicos, pero en sentido contrario. En otras palabras, los procesos termodinámicos son procesos *irreversibles*.

Si, por ejemplo, se ponen en contacto dos cuerpos de diferente temperatura, el más caliente le cederá calor al menos caliente; pero el proceso contrario, el paso espontáneo de calor de un cuerpo menos caliente al más caliente, nunca se efectúa.

Tan irreversible como éstos es el proceso de la expansión del gas en el vacío indicado en el § 59. El gas se expande por el orificio a ambos lados de la pared, pero nunca podrá, sin ayuda ajena, reunirse de nuevo espontáneamente en una mitad del recipiente.

En general, cualquier sistema de cuerpos abandonado a su propio albedrío, tiende a pasar al estado de equilibrio térmico, en el cual los cuerpos están en reposo entre sí poseyendo la misma temperatura y presión. Alcanzado este estado, el sistema no sale del mismo espontáneamente. En otras palabras, todos los fenómenos termodinámicos acompañados de procesos de aproximación al equilibrio térmico, son irreversibles. Así, son irreversibles todos los procesos con rozamiento entre los cuerpos en movimiento. El rozamiento causa un frenado gradual del movimiento (transformándose en calor la energía cinética), es decir,

origina una aproximación al estado de equilibrio en el cual no hay movimiento. Por esta causa, en particular, es irreversible el efecto Joule-Thomson, en el cual el gas pasa a través del obstáculo con gran fricción.

En uno u otro grado son irreversibles todos los procesos termodinámicos que transcurren en la naturaleza. No obstante, en algunos casos el grado de irreversibilidad puede resultar tan insignificante, que el proceso se puede considerar reversible con un grado bastante elevado de exactitud.

De lo dicho se desprende claramente que para conseguir la reversibilidad hay que excluir del sistema, si esto es posible, cualquier proceso que tienda al equilibrio térmico. Así, no debe haber paso de calor directamente del cuerpo más caliente al menos caliente, ni debe haber rozamiento en el movimiento de los cuerpos.

Ejemplo de proceso en alto grado reversible (en el caso ideal, completamente reversible), es el de expansión o compresión adiabática del gas estudiado en el § 59. La condición de aislamiento térmico excluye el cambio directo de calor con el medio circundante. «La suficiente lentitud» del movimiento del émbolo asegura el que no haya procesos irreversibles de expansión del gas en el vacío, que surgiría de desplazarse rápidamente el émbolo. En ello se encierra el sentido de esta condición. Se sobreentiende que en la práctica, incluso en este caso, siempre quedan ciertas fuentes de irreversibilidad (imperfección del aislamiento térmico del recipiente con gas, rozamiento en el movimiento del émbolo).

«La lentitud» es, en general, la peculiaridad característica de los procesos reversibles. El proceso debe ser tan lento, que los cuerpos que intervienen tengan tiempo en todo momento de hallarse en estado del equilibrio correspondiente a las condiciones externas del momento dado (en el ejemplo de expansión del gas, éste debe tener tiempo de seguir al émbolo manteniéndose homogéneo en todo el volumen). La reversibilidad completa podría conseguirse solamente en el caso ideal de un proceso tan lento como se quiera. Esto indica ya que cualquier proceso real transcurre a velocidad finita y, por consiguiente, no puede ser completamente reversible.

Ya se ha dicho que en un sistema de cuerpos que se hallen en equilibrio térmico, sin intervención ajena, no puede realizarse ninguna clase de procesos. Esta

circunstancia tiene otro aspecto: con ayuda de los cuerpos que se hallan en equilibrio térmico, es imposible realizar trabajo alguno, puesto que el trabajo está relacionado con el movimiento mecánico, es decir, con el paso de la energía a energía cinética de los cuerpos.

Esta importantísima aseveración de la imposibilidad de obtener trabajo a costa de la energía de los cuerpos en equilibrio térmico, se denomina *segundo principio de la Termodinámica*. Nosotros estamos constantemente rodeados de considerables reservas de energía térmica, que se halla en estado muy próximo al de equilibrio. Un motor que funcionara solamente a costa de la energía de los cuerpos en equilibrio térmico, en la práctica sería una especie de «móvil perpetuo». El segundo principio de la Termodinámica excluye la posibilidad de construir el denominado *móvil perpetuo de segunda especie*, de la misma manera que el *primer principio de la Termodinámica* (principio o ley de la conservación de la energía) excluye la posibilidad de construir un *móvil perpetuo de primera especie*, que pueda efectuar un trabajo «de la nada», sin fuente externa de energía.

## § 63.

## Ciclo de Carnot

De lo dicho se desprende que el trabajo se puede efectuar solamente con un sistema de cuerpos que no se hallen en equilibrio térmico entre sí.

Representémosnos esquemáticamente un sistema como, por ejemplo, el formado por dos cuerpos de diferente temperatura. Si los ponemos simplemente en contacto, el calor del caliente pasará al del frío, pero con ello no se efectuará ningún trabajo. El paso de calor del cuerpo caliente al frío es un proceso irreversible y este ejemplo ilustra la regla general: los procesos irreversibles obstaculizan que se realice trabajo. Si se quiere sacar el mayor trabajo posible de los cuerpos de que se dispone, habrá que dirigir el proceso de manera que resulte lo más reversible posible, a saber: evitar los procesos irreversibles y utilizar solamente los procesos que puedan realizarse en igual grado en ambos sentidos.

Volviendo al sistema de dos cuerpos, designemos sus temperaturas por  $T_1$  y  $T_2$  (sea, por ejemplo,  $T_2 > T_1$ ). Convencionalmente llamaremos foco caliente o calentador al cuerpo más caliente y refrigerador o foco frío, al más frío. Como el intercambio directo de calor

entre estos cuerpos es inadmisibile, está claro que para producir un trabajo hay que recurrir a otro cuerpo auxiliar, que denominaremos cuerpo de trabajo, agente de transformación o sustancia activa. Como tal nos podemos representar un recipiente cilíndrico con gas bajo un émbolo.

Representaremos el proceso que se realiza en el cuerpo de trabajo en un diagrama  $p, V$  (fig. 3). Supongamos que el gas inicialmente se halla a la temperatura  $T_2$  y su estado se representa en el diagrama por el punto

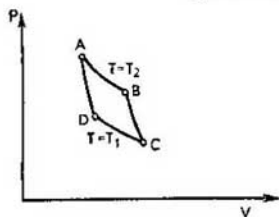


Fig. 3.

A. Pongamos en contacto el cuerpo de trabajo con el calentador y expandiremos el gas, en cuyo caso el gas adquiere cierta cantidad de calor del calentador, permaneciendo siempre a la temperatura  $T_2$  del calentador (la reserva de calor del calentador se supone tan grande, que cediendo al gas una pequeña cantidad de calor, no varía su temperatura). De esta manera, el proceso de expansión isotérmica del gas se realiza de manera reversible, ya que la transmisión de calor se realiza solamente entre cuerpos a igual temperatura. En la fig. 3 este proceso se representa mediante la isoterma  $AB$ .

Separamos ahora el cuerpo de trabajo del calentador, aislémoslo térmicamente y sometámoslo a la ulterior expansión adiabática. En esta expansión, el gas se enfría y continuaremos la expansión hasta que la temperatura del gas descienda hasta la temperatura del refrigerador  $T_1$ . Este proceso viene representado en el diagrama por la adiábata  $BC$ , de más pendiente que el de la isoterma  $AB$ , ya que en la expansión adiabática, la presión desciende más rápidamente que en la isotérmica.

Después pongamos en contacto el cuerpo de trabajo con el refrigerador y sometamos al gas a una compresión isotérmica (a la temperatura  $T_1$ ), en la cual el gas cede cierta cantidad de calor al refrigerador.

Por último, separemos el cuerpo de trabajo del refrigerador y, sometiéndolo a una compresión adiabática,

devolvámoslo al estado inicial (para ello hay que elegir de manera adecuada el punto  $D$ , es decir, el volumen a que se llega en la compresión isotérmica  $CD$ ).

De esta manera, el cuerpo de trabajo ha experimentado un proceso cíclico volviendo al estado inicial, pero realizando con ello determinado trabajo, el representado por el área del cuadrilátero curvilíneo  $ABCD$ . Este trabajo se ha realizado a costa de que en la isoterma superior, el cuerpo de trabajo ha sustraído del calentador mayor cantidad de calor que ha cedido al refrigerador en la isoterma inferior. Todas las etapas de este ciclo son reversibles y, por eso, el trabajo es el máximo posible (para la pérdida dada de calor del calentador).

El proceso descrito se denomina *ciclo de Carnot*. Este ciclo demuestra que, en principio, con dos cuerpos de distinta temperatura se puede realizar un trabajo de manera reversible. Siendo el máximo posible, este trabajo no depende de las propiedades del cuerpo auxiliar de trabajo.

La relación entre el trabajo realizado y la energía adquirida del foco caliente se denomina *rendimiento térmico de la máquina* (designémoslo con la letra  $\eta$ ). De lo dicho arriba está claro que el rendimiento del ciclo de Carnot es el máximo posible, para cualquiera máquina térmica que trabaje con los valores de las temperaturas dadas de las partes caliente y fría. Se puede demostrar que este coeficiente es

$$\eta_{\text{máx.}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Así tenemos que, incluso en el límite ideal de trabajo completamente reversible de una máquina térmica, el rendimiento es menor que la unidad; parte de energía,  $T_1/T_2$ , cedida por el calentador, pasa sin utilidad al refrigerador como calor. Esta parte será tanto menor (a la  $T_1$  dada) cuanto mayor sea la temperatura  $T_2$ . La temperatura  $T_1$  generalmente es la del aire circundante, así que no se puede disminuir. Por eso, para reducir la parte de energía invertida inútilmente, en la técnica se procura que el motor funcione a la mayor temperatura posible  $T_2$ .

El rendimiento real de una máquina térmica siempre es menor que el  $\eta_{\text{máx.}}$ , por los inevitables procesos irreversibles que se producen en ella. Como característica del grado de perfección del motor, de su aproximación al ideal, puede servir la magnitud  $\eta/\eta_{\text{máx.}}$ ,

que es la relación entre el rendimiento real del motor y el ideal, con las mismas temperaturas del manantial de energía y del foco frío. En otras palabras, esta relación es la que hay entre el trabajo realizado por la máquina térmica y el máximo que se podría obtener en las condiciones dadas, si el motor funcionase de manera reversible.

## § 64.

### Naturaleza de la irreversibilidad

Todos los fenómenos térmicos se reducen al fin y al cabo a un movimiento mecánico de los átomos y de las moléculas. Por eso, la irreversibilidad de los procesos termodinámicos, a primera vista, se halla en contradicción con la reversibilidad de todos los movimientos mecánicos. En la realidad, esta contradicción sólo es aparente.

Supongamos que un cuerpo cualquiera se desliza sobre otro cuerpo. Debido al rozamiento, este movimiento se irá frenando gradualmente y, por fin, el sistema adquirirá el estado de equilibrio térmico, cesando el movimiento. La energía cinética del cuerpo que se desplaza, en este caso, se convertirá en calor, es decir, en energía cinética del movimiento desordenado de las moléculas de los dos cuerpos. Está claro que esta transformación de energía en calor se puede realizar de infinitos modos: la energía cinética del movimiento del cuerpo como un todo se puede distribuir entre la colosal cantidad de moléculas, por una colosal cantidad de modos. En otras palabras, el estado de equilibrio en que no hay movimiento macroscópico, puede realizarse por una cantidad de métodos infinitamente mayor, que el estado en que parte considerable de la energía se concentra en forma de energía cinética de movimiento ordenado, movimiento del cuerpo como un todo.

De esta manera, el paso de un estado en desequilibrio al estado en equilibrio representa el paso del estado que se puede conseguir con menos cantidad de modos, al estado que puede realizarse mediante una cantidad de modos mucho mayor. Está claro que el estado más probable será el del cuerpo (o sistema de cuerpos) que pueda realizarse de la mayor cantidad de modos: ésta será el estado de equilibrio termodinámico. Por eso, si un sistema abandonado a su libre albedrío (es decir, cerrado) en cierto momento no se halla en equilibrio, en el momento siguiente el paso más probable será al estado en que pueda realizarse me-



diante una cantidad incomparablemente mayor de maneras, es decir, aproximación al equilibrio.

Viceversa, después que un sistema cerrado haya adquirido el estado de equilibrio, lo menos probable es la salida espontánea del sistema de este estado.

Así tenemos que la irreversibilidad de los procesos termodinámicos tiene *carácter probable*. El paso espontáneo de un cuerpo del estado de equilibrio al de desequilibrio, estrictamente hablando, no es imposible, sino solamente muchísimo más improbable que el paso del estado de desequilibrio al de equilibrio. Al fin y al cabo, la irreversibilidad de los procesos termodinámicos es debida a la enorme cantidad de partículas: moléculas de que consta el cuerpo.

En el ejemplo de expansión del gas en el vacío, se puede formar una idea de lo poco probable que es la alteración espontánea del estado de equilibrio de un cuerpo. Supongamos que el gas se halla al principio en una mitad del recipiente dividido por un tabique en dos partes iguales. Si se abre un orificio en el tabique, el gas se expandirá uniformemente por las dos partes del recipiente. El proceso inverso de paso del gas a una de las mitades del recipiente sin intervención ajena, nunca se efectuará. La razón de ello es fácil de aclarar mediante un simple cálculo. En su movimiento, como término medio, cada molécula de gas permanece el mismo tiempo en ambas partes del recipiente; se puede decir que la probabilidad de hallarse en cada una de las mitades del recipiente es igual a  $1/2$ . Si el gas se puede considerar perfecto, las moléculas se desplazarán independientemente una de otra. Por eso, la probabilidad de hallar dos moléculas dadas al mismo tiempo en una mitad del recipiente es  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^2}$ ; y la probabilidad de hallar todas

las  $N$  moléculas del gas en una misma parte del recipiente será igual a  $2^{-N}$ . Así, por ejemplo, para una cantidad relativamente pequeña de gas que contenga, digamos,  $10^{20}$  moléculas, esta posibilidad se representaría por el número enormemente pequeño de  $2^{-10^{20}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{19}}$ . En otras palabras, este fenómeno se podría observar aproximadamente una vez en el transcurso de tiempo expresado por el número  $10^{3 \cdot 10^{19}}$ , indiferentemente de que sea en segundos, en años o, incluso, en el tiempo de existencia de la Tierra, ya que estos intervalos de tiempo son igualmente pequeños en comparación con el representado por este número.

Mediante un número enormemente pequeño de esta misma clase, ( $10^{-3 \cdot 10^{21}}$ ), se representa, como demuestra el cálculo, la probabilidad del paso espontáneo de un ergio de calor del cuerpo de temperatura  $0^\circ \text{C}$  a otro cuerpo que tenga  $1^\circ$  más de temperatura. En estos ejemplos se ve claramente que la posibilidad de perceptible inversión espontánea del proceso termodinámico, en realidad, es de carácter puramente abstracto; la probabilidad es tan pequeña, que la irreversibilidad de los procesos termodinámicos de hecho se puede considerar a priori.

No obstante, la naturaleza de la probabilidad que posee la irreversibilidad, se revela en que en la naturaleza se producen desviaciones espontáneas del estado de equilibrio, aunque muy insignificantes e instantáneas. Estas desviaciones se denominan *fluctuaciones*. Gracias a las fluctuaciones, por ejemplo, la densidad y la temperatura de distintas zonas pequeñas de un cuerpo en equilibrio, no permanecen exactamente constantes, sino que están sometidas a ciertas oscilaciones, aunque son insignificantemente pequeñas. Así, por ejemplo, la temperatura de 1 miligramo de agua en equilibrio a la temperatura ambiente, sufrirá oscilaciones del orden de  $10^{-8}$  grados. Sin embargo, hay fenómenos en los cuales las fluctuaciones desempeñan un importante papel.

## § 65.

## Entropía

La característica cuantitativa del estado termodinámico del cuerpo que define la tendencia a pasar a otros estados, es el número de las maneras microscópicas con que se puede lograr este estado. Este número se denomina *peso estadístico* o *probabilidad del estado*, y lo designaremos con la letra  $\Gamma$ . El cuerpo, abandonado a sí mismo, tiende a pasar a un estado de mayor peso estadístico.

No obstante se ha establecido utilizar el logaritmo del número  $\Gamma$ , y no este mismo número, que además se multiplica por la constante de Boltzmann  $k$ . La magnitud definida de esta manera

$$S = k \ln \Gamma$$

se denomina *entropía* del cuerpo.

El número de maneras,  $\Gamma$ , con que puede realizarse el estado del sistema que conste, por ejemplo, de dos cuerpos, es igual, evidentemente, al producto de los números  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  de maneras con que se pueden reali-

zar los estados de cada uno de estos cuerpos por separado:  $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$ . Por eso,

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \Gamma_1 + k \ln \Gamma_2 = S_1 + S_2.$$

Se ve que la entropía de un sistema compuesto es igual a la suma de entropías de sus partes (precisamente para lograr esta propiedad sirve el logaritmo en la definición de entropía).

La ley que determina la dirección de los procesos termodinámicos puede formularse como una *ley del aumento de la entropía*: en todos los procesos termodinámicos que transcurren en un sistema cerrado, la entropía del sistema aumenta, alcanzando el máximo valor posible en el equilibrio termodinámico. Esta aseveración es la formulación cuantitativa más exacta del *segundo principio de la Termodinámica*. Esta ley fue descubierta por Clausius y la explicación cinético-molecular la formuló Boltzmann.

Inversamente se puede decir que cualquier proceso en el que la entropía de un sistema cerrado de cuerpos aumente, es irreversible, y cuanto mayor sea el aumento de la entropía, mayor será el grado de irreversibilidad. El caso ideal de reversibilidad total del proceso corresponde al caso en que la entropía de un sistema cerrado permanezca invariable.

La definición exacta de qué se entiende por «número de maneras microscópicas de realización» del estado termodinámico del cuerpo, se da en la *Mecánica estadística*. Solamente después de esto hay posibilidad de calcular de manera eficaz la entropía de distintos cuerpos y establecer su relación con otras magnitudes termodinámicas.

Un análisis teórico más profundo permite establecer la relación que es fundamental en las aplicaciones termodinámicas del concepto de entropía. Esta relación enlaza la variación  $dS$  de la entropía del cuerpo, siendo infinitamente pequeña la variación reversible de su estado, con la cantidad  $dQ$  de calor adquirido por el cuerpo en este proceso (en este caso se trata, claro está, de un cuerpo no cerrado, de manera que la reversibilidad del proceso no exige constancia de la entropía). Esta relación tiene el aspecto de  $dS = \frac{dQ}{T}$ ,

donde  $T$  es la temperatura del cuerpo.

El propio hecho de existir una relación entre  $dS$  y  $dQ$  es completamente natural. El comunicarle al cuerpo calor, acarrea una intensificación del movimiento térmico de los átomos, es decir, conduce a aumentar

el caos de su distribución según los distintos estados del movimiento microscópico, y con ello, al aumento del peso estadístico o probabilidad. Está claro también que la influencia de la cantidad dada de calor en la variación del estado termodinámico del cuerpo se caracteriza por la magnitud relativa de esta cantidad con respecto a la energía interna total del cuerpo y por eso disminuye con el aumento de la temperatura. La relación  $dQ = T dS$  conduce, en particular, a la expresión indicada ya en el § 63 sobre el rendimiento del ciclo de Carnot. Hemos visto que en este proceso toman parte tres cuerpos: calentador, refrigerador y cuerpo de trabajo. El último, como resultado del ciclo vuelve al estado inicial, así que su entropía vuelve al valor inicial. La condición de reversibilidad del proceso, invariabilidad de la entropía total del sistema, se reduce por ello a la constancia de la suma de las entropías  $S_1$  del refrigerador y  $S_2$  del calentador. Supongamos que en el ciclo, el refrigerador adquiere una pequeña cantidad de calor  $\Delta Q_1$ , y el calentador cede la cantidad  $\Delta Q_2$ . Entonces,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0, \text{ de donde}$$

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

El trabajo en un ciclo es  $A = \Delta Q_2 - \Delta Q_1$ , por consiguiente

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

## TRANSICIONES DE FASE

## §. 66. Fases de la materia

La evaporación de un líquido o la fusión de un sólido son procesos de los denominados en Física *transiciones de fase*. La particularidad característica de estos procesos es su irregularidad, o sea, el desarrollo a saltos. Así, por ejemplo, al calentar el hielo, el estado termodinámico varía gradualmente hasta el momento en que se alcanza la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ . En este momento, el hielo empieza bruscamente a transformarse en agua líquida de propiedades completamente diferentes.

Los estados de constitución de la materia, entre los cuales se producen estos cambios, se denominan *fases*. En este sentido las distintas fases son los estados de agregación de la materia: gaseoso, líquido y sólido. Así, por ejemplo, el hielo, el agua y el vapor son distintas fases del agua. El concepto de fase es más amplio que el de estado de agregación. Más adelante se verá que pueden existir diferentes fases dentro de un mismo estado de agregación.

Hay que subrayar que, al hablar del estado sólido como de una fase especial de la materia (diferente de la líquida), se tiene en cuenta solamente el estado sólido cristalino. El sólido amorfo, al calentarlo se transforma en líquido ablandándose gradualmente, sin ningún salto (de esto ya se ha hablado en el § 52); por eso, el estado sólido amorfo no es una fase especial de la materia. De la misma manera no son distintas fases el vidrio sólido y el líquido.

El paso de una fase a otra se produce siempre a una temperatura completamente determinada (a la presión dada). Así, (a la presión atmosférica) el hielo empieza a fundirse a  $0^{\circ}\text{C}$ , y con el calentamiento ulterior la temperatura permanece invariable hasta que todo el hielo no se haya convertido en agua. Durante este proceso, el hielo y el agua existen al mismo tiempo en contacto.

Aquí se revela otro aspecto de la temperatura de la transición de fase: ésta es la temperatura a que tiene lugar el equilibrio termodinámico entre dos fases. Si no hay agentes exteriores (entre ellos el de comuni-

carle calor exterior), dos fases a esta temperatura pueden existir indefinidamente. Al contrario, a temperaturas superiores o inferiores a la de transición, solamente puede existir una u otra fase. Así, a una temperatura inferior a  $0^{\circ}\text{C}$  puede existir solamente el hielo (a la presión atmosférica), y a una temperatura superior a  $0^{\circ}\text{C}$ , solamente agua.

Al variar la presión, varía la temperatura de la transición de fase. En otras palabras, la transición de fase tiene lugar según una dependencia completamente determinada entre la presión y la temperatura de la sustancia. Esta dependencia se puede representar gráficamente en forma de curva en el llamado *diagrama de fases o de constitución*, en cuyos ejes de coordenadas se expresan los valores de la presión  $p$  y de la temperatura  $T$ .

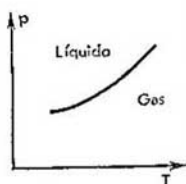


Fig. 1.

Para mayor determinación, hablaremos, por ejemplo, de la transición de fase entre el líquido y su vapor. La curva de la transición de fase (denominada en este caso *curva o línea de vapor*) determina las condiciones en que el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio. La curva divide el plano en dos partes de las cuales una corresponde al estado de una fase, y la otra, al estado de la otra fase (fig. 1). Como en el caso considerado y a la presión dada, a las temperaturas más elevadas corresponde el vapor y a las más bajas, el líquido, la región de la derecha de la curva corresponderá a la fase gaseosa, y la de la izquierda, a la líquida. Los puntos de la propia curva corresponderán, como ya se ha indicado, a los estados en que existen al mismo tiempo las dos fases.

El diagrama de fases puede representarse no sólo en el plano  $p, T$ , sino también en otras coordenadas, en las  $p, V$  o en las  $T, V$ , donde  $V$  es el volumen de determinada cantidad de sustancia. Consideraremos, por ejemplo, que  $V$  es el volumen específico, es decir, el volumen de un gramo de la sustancia (en cuyo caso  $1/V$  es la densidad de la sustancia).

Examinemos el diagrama de fases en el plano  $V, T$ . Sea un gas de volumen específico y temperatura correspondientes al punto  $a$  de la fig. 2. Si comprimimos el gas a temperatura constante, el punto que representa su estado se desplazará a la izquierda según una recta paralela al eje  $V$ . A determinada presión, correspondiente al volumen específico  $V_g$  (punto  $A$ ), empezará la condensación del gas transformándose en líquido. Con la compresión ulterior del sistema, la cantidad de líquido aumentará y la de gas, disminuirá, y, por

último, al alcanzar un punto determinado,  $B$ , toda la sustancia será ya líquida y de peso específico  $V_l$ . Los volúmenes específicos del gas ( $V_g$ ) y del líquido ( $V_l$ ), obtenidos uno del otro, son funciones de la temperatura a que se realiza la transición. Representando estas dos funciones por las curvas correspondientes, obtenemos un diagrama de fases como el representado en la fig. 2. Las regiones de la derecha y de la izquierda

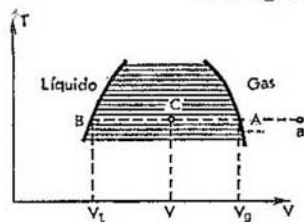


Fig. 2.

de la parte rayada del diagrama corresponden respectivamente a las fases gaseosa y líquida. La región rayada entre las dos curvas comprende las dos fases superpuestas. El rayado horizontal de esta parte del diagrama tiene su sentido: los puntos  $A$  y  $B$  con que la recta horizontal que pasa por determinado punto  $C$  de esta región, corta a las curvas correspondientes, determinan los volúmenes específicos del líquido y del vapor correspondientes a este punto.

Los distintos puntos del segmento  $AB$  corresponderán, evidentemente, al equilibrio de los mismos líquido y vapor, pero en cantidades relativas distintas. Designemos las cantidades relativas del vapor y del líquido de cierto punto  $C$  por  $x$  y  $1 - x$ . Entonces, el volumen total del sistema (por 1 g) será

$$V = xV_g + (1 - x)V_l,$$

de donde

$$x = \frac{V - V_l}{V_g - V_l},$$

$$1 - x = \frac{V_g - V}{V_g - V_l}.$$

La relación de estas magnitudes es

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{V - V_l}{V_g - V} = \frac{BC}{AC}.$$

Vemos que las cantidades de vapor y líquido son inversamente proporcionales a las longitudes de los segmentos desde el punto *C* hasta los puntos *A* y *B*, correspondientes al vapor puro y al líquido puro (esta relación se denomina *principio del brazo de palanca*).

Un aspecto completamente análogo posee el diagrama de fases cuyo eje de ordenadas representa la presión y no la temperatura. Vemos que estos diagramas no tienen el mismo aspecto que el del diagrama en el plano *p, T*. La región de dos fases superpuestas, en el diagrama *p, T* se reduce a una línea, mientras que en los diagramas *V, T* o *V, p* se transforma en una región entera. Esta diferencia se debe a que las fases en equilibrio tienen indispensablemente la misma temperatura y la misma presión, según las condiciones generales de cualquier equilibrio termodinámico, mientras que los volúmenes específicos de estas fases son distintos.

A continuación se da una pequeña tabla de temperaturas de fusión y de ebullición de algunas sustancias (a la presión atmosférica).

Sustancia	Punto de fusión, en °C	Punto de ebullición, en °C
Helio (isótopo He <sup>3</sup> )	—	—270,0 (3,2°K)
Helio (isótopo He <sup>4</sup> )	—	—268,9 (4,2°K)
Hidrógeno . . . . .	—259,2 (14°K)	—252,8 (20,4°K)
Oxígeno . . . . .	—219	—183
Alcohol (etílico) . . .	—117	78,5
Eter etílico . . . . .	—116	34,5
Mercurio . . . . .	—38,9	356,6
Plomo . . . . .	327	1750
Aluminio . . . . .	660	2330
ClNa . . . . .	804	1413
Plata . . . . .	961	2193
Cobre . . . . .	1083	2582
Hierro . . . . .	1535	2800
Cuarzo . . . . .	1728	2230
Platino . . . . .	1769	4000
Tungsteno . . . . .	3380	6000



De todas las sustancias existentes en la naturaleza, el helio se transforma en líquido a la temperatura más baja (sobre la solidificación del helio se hablará en el § 72). De todos los elementos químicos, el tungsteno es el que posee los puntos más elevados de fusión y ebullición.

## § 67.

## Ecuación de Clapeyron-Clausius

El paso de una sustancia de una fase a otra siempre está relacionado con un desprendimiento o absorción de cierta cantidad de calor, denominado *calor latente*. En el caso de pasar el líquido a gas, se dice calor de vaporización, y en el caso de pasar el sólido a líquido, calor de fusión.

Como la transición de fases se efectúa a presión constante, el calor latente  $q_{12}$  al pasar de la fase 1 a la 2 será igual a la diferencia de las entalpías  $W_1$  y  $W_2$  de la sustancia en estas fases (V. el § 56):

$$q_{12} = W_2 - W_1.$$

Está claro que  $q_{12} = -q_{21}$ , es decir, si en cierta transición de fases se absorbe calor, en la transición inversa se desprende calor. En la fusión y en la evaporación se absorbe calor. Estos son casos particulares de la regla general, según la cual la transición de fase en el calentamiento siempre va acompañada de absorción de calor. A su vez, esta regla es una consecuencia del principio de Le Chatelier — Braun: el calentamiento estimula los procesos acompañados de absorción de calor, con lo cual parece como si se contrapusiera a la acción exterior.

Con el mismo principio se puede explicar la dirección de la curva de equilibrio de fases en el plano  $p, T$  variando el volumen en la transición de fases.

Veamos, por ejemplo, un sistema de líquido y vapor en equilibrio y supongamos que se comprime; por lo tanto la presión del sistema aumenta. Entonces, en el sistema deben transcurrir tales procesos que disminuyan el volumen de la sustancia, con lo cual debilitan la influencia de la compresión. Para ello ha de efectuarse una condensación del vapor, ya que el paso de vapor a líquido siempre va acompañado de una disminución del volumen. Esto significa que al desplazarnos hacia arriba desde la curva de equilibrio (fig. 3), debemos ir a parar a la región de la fase líquida. Por otro lado, en este caso el líquido es una

fase «de baja temperatura» (es decir, la fase que existe a las temperaturas más bajas). Teniendo presente todo esto, se llega a la conclusión de que la curva de equilibrio del líquido y gas debe estar dispuesta según se indica en la fig. 3, *a*, y no como en la 3, *b*, ya que la temperatura de transición debe aumentar con la presión.

Está claro que este carácter de dependencia de la temperatura de transición respecto de la presión, tendrá

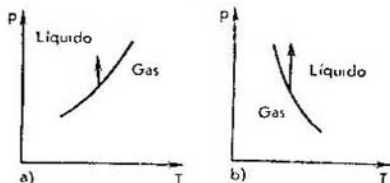


Fig. 3.

lugar cuando la transición a la fase «de alta temperatura» vaya acompañada de aumento de volumen. Por consiguiente, como en la enorme mayoría de los casos, el volumen de la sustancia aumenta al fundirla, con el aumento de la presión se elevará, como regla general, el punto de fusión. No obstante, en ciertas sustancias la fusión va acompañada de disminución del volumen (como el hielo, el hierro colado, el bismuto). En estos casos el punto de fusión desciende al aumentar la presión.

Todos estos resultados cualitativos se reflejan cuantitativamente en la fórmula que relaciona la pendiente de la curva de equilibrio de fases con el calor latente y con la variación del volumen en la transición.

Para deducir esta fórmula supongamos que con cierta cantidad de sustancia se realiza un ciclo de Carnot muy «estrecho», en el cual los procesos isotérmicos son la transición de esta sustancia de la fase 2 a la 1 a cierta presión  $p$ , y la transición inversa de la fase 1 a la 2 a la presión  $p+dp$ . Estas transiciones vienen representadas por los segmentos  $ab$  y  $cd$  en el diagrama de fases  $p, V$  (fig. 4). En lo que respecta a los lados «laterales»  $bc$  y  $da$ , en su lugar, estrictamente hablando, se deberán tomar segmentos de adiabáticas; sin embargo, en el límite de un ciclo infinitamente estrecho, esta diferencia es insignificante, no se refleja en el área del ciclo que nos interesa (es decir, en el trabajo realizado en este proceso cíclico), que es

igual, evidentemente, a  $(V_2 - V_1) dp$ . Por otra parte, este mismo trabajo debe ser igual al producto de la cantidad de calor  $q_{12}$  invertido (en la isoterma  $cd$ ) por el rendimiento del ciclo de Carnot. La magnitud  $q_{12}$  no es otra cosa que el calor latente de transición de la fase 1 a la 2, y el rendimiento es igual a la re-

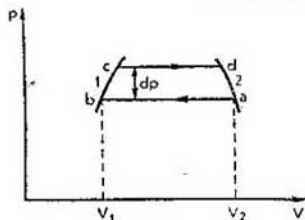


Fig. 4.

lación  $\frac{dT}{T}$ , donde  $dT$  es la diferencia de temperaturas de las dos isothermas. Así,

$$(V_2 - V_1) dp = q_{12} \frac{dT}{T},$$

de donde

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Esta fórmula determina la inclinación de la curva de equilibrio de fases  $p=p(T)$  y se denomina *ecuación de Clapeyron-Clausius*. Se puede escribir también de la siguiente manera:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q_{12}},$$

donde la temperatura de transición se supone dada en función de la presión. En estas ecuaciones, los volúmenes  $V_1$ ,  $V_2$  de las dos fases y el calor  $q_{12}$  se refieren a una misma cantidad de sustancia (por ejemplo, a 1 g o a una molécula — gramo).

Observemos que la derivada  $dp/dT$  es inversamente proporcional a la diferencia de volúmenes  $(V_2 - V_1)$ . Como en la evaporación, la variación del volumen es grande y en la fusión, pequeño, las curvas de fusión serán mucho más pendientes que las de evaporación. Así, para descender el punto de ebullición del agua en  $1^\circ$ , es suficiente disminuir la presión en 27 mm Hg;

mientras que la misma variación del punto de fusión del hielo necesitaría un aumento de presión de 130 atm.

## § 68. Evaporación

El vapor que se halla en equilibrio con su líquido, se denomina *saturado* y su presión se denomina *tensión del vapor saturado*. La curva de equilibrio líquido — vapor (fig. 1) se puede considerar como la curva de dependencia de esta tensión respecto de la temperatura. La tensión del vapor saturado siempre aumenta con la temperatura. Arriba se ha visto que el carácter de tal dependencia se debe al aumento del volumen de la sustancia al evaporarse. Este aumento, generalmente es muy considerable. Así, por ejemplo, el volumen del vapor de agua a 100 °C es 1600 veces mayor que el del agua; en la ebullición del oxígeno líquido a la temperatura de — 183 °C el volumen aumenta unas 300 veces.

A temperaturas suficientemente bajas, la densidad del vapor saturado desciende tanto, que adquiere las propiedades del gas perfecto. En estas condiciones se puede obtener una sencilla fórmula de la tensión del vapor en función de la temperatura.

Para ello utilicemos la ecuación de Clapeyron — Clausius:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_g - V_l)},$$

donde  $q$  es el calor de vaporización molecular o calor (molar) latente de vaporización y  $V_g$  y  $V_l$  los volúmenes molares del vapor y del líquido respectivamente. Como  $V_g$  es muy grande en comparación con el volumen  $V_l$ , éste se puede despreciar. Sabemos que el volumen de una molécula — gramo de gas es  $V_g = RT/p$ . Por consiguiente,

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{pq}{RT^2} \quad 0 \\ \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} &= \frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \end{aligned}$$

Aunque el propio calor de vaporización depende de la temperatura, frecuentemente se puede considerar constante en intervalos considerables de temperatura (así, por ejemplo, el calor de vaporización del agua en el intervalo desde 0° hasta 100 °C solamente disminuye un 10%). En este caso, la fórmula obtenida

se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{d \ln p}{dT} = - \frac{d}{dT} \left( \frac{q}{RT} \right),$$

de donde

$$\ln p = \text{const} - \frac{q}{RT}$$

y definitivamente

$$p = ce^{-\frac{q}{RT}},$$

donde  $c$  es un coeficiente constante. Según esta fórmula, la tensión del vapor saturado aumenta rápidamente con la temperatura, según la ley exponencial. Esta dependencia exponencial se puede comprender de la manera siguiente: en el líquido, las moléculas están enlazadas por las fuerzas de cohesión; para vencer estas fuerzas y transformar en vapor cualquier molécula de un líquido hay que invertir determinado trabajo. Se puede decir que la energía potencial de la molécula en el líquido es menor que la energía potencial de la misma en el vapor en una magnitud igual al calor de vaporización de una molécula. Si  $q$  es el calor molar latente de vaporización, esta diferencia de energías potenciales será igual a  $q/N_0$ , donde  $N_0$  es el número de Avogadro.

Ahora podemos utilizar la fórmula de distribución de Maxwell—Boltzmann (§ 54) y basándonos en ella decir que el aumento de la energía potencial de la molécula en  $q/N_0$  acarrea una disminución de la densidad del gas, en comparación con la del líquido, en la relación

$$e^{-q/N_0 kT} = e^{-q/RT}.$$

La presión del vapor también será proporcional a esta magnitud.

A continuación se dan los calores latentes de vaporización y de fusión de algunas sustancias a la presión atmosférica (en julios por mol):

	$q_{\text{vap.}}$	$q_{\text{fus.}}$
Helio . . . . .	80	—
Agua . . . . .	40 500	5 980
Oxígeno . . . . .	6 800	442
Alcohol etílico . . . . .	39 000	4 800
Eter etílico . . . . .	59 000	7 500
Mercurio . . . . .	28 000	2 350

Señalemos que por el calor de vaporización (lejos del punto crítico, V. el § 69) se puede juzgar la magnitud de las fuerzas de largo alcance o fuerzas de Van der Waals que actúan entre las moléculas. Como se ha dicho en el § 39, precisamente estas fuerzas producen la condensación de la sustancia. Por eso, dividiendo  $q_{\text{vap}}$  por el número de Avogadro, es decir, refiriendo el calor de vaporización a una molécula, se obtiene una magnitud que es la medida de la profundidad del mínimo de la curva de energía potencial intermolecular. De esta manera, para el helio se obtiene alrededor de una centésima de electrón-voltio, y para los demás líquidos citados, de una décima a varias décimas de electrón-voltio.

En las condiciones corrientes, sobre la superficie del líquido, además del propio vapor, hay también gas ajeno, el aire. Esto influye poco en el equilibrio de fases: la evaporación continuará hasta que la presión parcial del vapor no sea igual a la tensión del vapor saturado a la temperatura del líquido.

No obstante, la presencia de aire atmosférico influye considerablemente en el desarrollo del proceso de la evaporación. El cuadro de este proceso será diferente según que la tensión del vapor saturado a la temperatura considerada sea menor o mayor que la presión total a que se halla el líquido.

En el primer caso se produce una evaporación del líquido, desde la superficie del mismo, relativamente lenta. Es verdad que inmediatamente sobre la superficie, la presión parcial del vapor casi instantáneamente se hace igual a la tensión del vapor saturado. Sin embargo, este vapor saturado se extiende por el espacio circundante lentamente (por difusión), y sólo a medida que se va mezclando con el aire, se evaporan nuevas porciones de líquido. Es natural que si soplando se barre artificialmente el vapor de la superficie del líquido, aumentará la velocidad de evaporación. El carácter del proceso varía cuando la tensión del vapor saturado alcanza (o empieza a sobrepasar algo) la presión de la atmósfera circundante, en cuyo caso se produce una intensa *ebullición* del líquido. Esta ebullición se caracteriza por una violenta formación de burbujas de gas en la superficie del recipiente, que aumenta al evaporarse el líquido en el interior de estas burbujas desprendiéndose después, elevándose a través del líquido y mezclándolo. En este caso, de

la superficie libre del líquido se difunde una corriente de vapor a la atmósfera circundante.

Por causas que se explicarán después (V. el § 99), la transformación del líquido en vapor, hablando en general, no se efectúa simplemente por «autogénesis» de las burbujas del vapor en la masa del líquido puro. Los centros de formación de la fase gaseosa son burbujas pequeñísimas de gases ajenos que había ya en las paredes del recipiente o que se han formado en las mismas (o en las partículas de polvo en suspensión en el líquido) de los gases disueltos en el líquido al ser expulsados en el calentamiento del mismo. Hasta que no se alcance el punto de ebullición (cuando la tensión del vapor saturado es igual a la presión exterior), la presión del líquido circundante impide el crecimiento de estas burbujas.

Limpiando minuciosamente de antemano y desgasi-ficando el líquido y las paredes del recipiente, se puede conseguir que no haya prácticamente *centros de formación de vapor* (estos centros pueden agotarse también en el propio proceso de ebullición). Esto acarrea un recalentamiento del líquido, que permanece en estado líquido a temperaturas superiores a la de ebullición. Por el contrario, para evitar el recalentamiento y facilitar la ebullición, se introducen en el recipiente y en el líquido fuentes artificiales de centros de formación de vapor: cuerpos porosos, trocitos de tubos capilares de vidrio, etc.

El líquido recalentado (es decir, el que existe a temperaturas en que la sustancia debería de ser ya gas a la presión dada) es un ejemplo de los llamados estados *metastables*. Estos estados son de estabilidad limitada, aunque pueden existir durante más o menos tiempo (tomando las debidas medidas de precaución); pero se altera fácilmente el equilibrio y, entonces, la sustancia pasa a otro estado, al estable. Así, el líquido recalentado hierve inmediatamente al introducirle centros de formación de vapor.

Fenómenos análogos tienen lugar en el proceso inverso, en la condensación del vapor. Aquí, para que se efectúe la transición de fase (cuando no hay líquido en contacto con el vapor), ha de haber en el vapor *centros de condensación*, que generalmente son pequeñísimas inclusiones extrañas (de esto se hablará con más detalle en el § 99). En relación con esto puede haber un *subenfriamiento* (denominado *sobresaturación*) del vapor, en que la presión del vapor supera la tensión del vapor saturado (a la temperatura dada).

Estos estados se pueden alcanzar, por ejemplo, al enfriar el vapor saturado minuciosamente purificado mediante una expansión adiabática.

### § 69. Punto crítico

Con la elevación de la temperatura, aumenta rápidamente la tensión del vapor saturado y, con ésta, la densidad del vapor, aproximándose a la del líquido. A determinada temperatura, la densidad del vapor es igual a la del líquido y no se puede distinguir el uno del otro. En otras palabras, la curva de equilibrio del líquido y del gas en el diagrama de fases  $p, T$

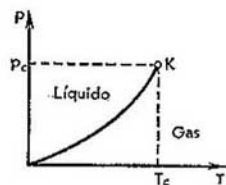


Fig. 5.

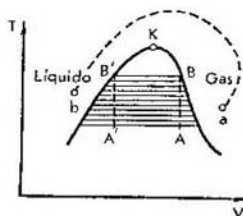


Fig. 6.

termina en cierto punto (punto K en la fig. 5). Este punto se denomina *crítico*; sus coordenadas determinan la *temperatura crítica*  $T_c$  y la *presión crítica*  $p_c$  de la sustancia.

En el diagrama  $V, T$  (y análogamente en el diagrama  $V, p$ ), la aproximación hacia el punto crítico se revela en el acercamiento de los volúmenes específicos del líquido y del vapor al elevar la temperatura, es decir, en el acercamiento de las dos curvas que en la fig. 2 limitan la región rayada. Cuando  $T=T_c$ , las dos curvas se unen, de manera que, en realidad, tenemos una curva continua suave con un máximo en determinado punto K (fig. 6). Este punto es el crítico; sus coordenadas son la temperatura crítica  $T_c$  y el volumen específico crítico  $V_c$ .

A medida que se aproximan las propiedades del líquido y del gas, disminuye el calor latente  $q$ . En el mismo punto crítico, este calor se reduce a cero. El hecho de haber punto crítico demuestra claramente que en principio no hay diferencia entre los estados líquido y gaseoso de la sustancia. Efectivamente, al estudiar dos estados cualesquiera (a y b de la fig.6)



que se diferencian en mucho por su densidad, al más denso (*b*) lo llamamos líquido, y al menos denso (*a*), gaseoso. Comprimiendo el gas *a* a temperatura constante, se puede transformar en líquido *b*, en cuyo caso se pasa por el estado en que las dos fases están superpuestas. Pero la transición entre estos mismos estados *a* y *b* se puede efectuar de otra manera, si al mismo tiempo que se reduce el volumen se eleva, al principio, la temperatura, y, después, se baja desplazándose según un trayecto cualquiera del plano  $V, T$  que circunde el punto crítico por arriba (como se indica con la línea de trazos de la fig. 6). En este caso, en ningún sitio habrá cambio brusco (a saltos) del estado; la sustancia permanecerá constantemente homogénea y no se podrá decir dónde ha dejado de ser gas la sustancia para transformarse en líquido. Del diagrama en el plano  $V, T$  se puede saber fácilmente qué ocurrirá al calentar un recipiente cerrado (por ejemplo, un tubo soldado) con cierta cantidad de líquido en su interior y, sobre la superficie del líquido, vapor del mismo. Como el volumen total de la sustancia es constante, nos desplazaremos hacia arriba según una recta vertical en el plano  $V, T$ . Si el volumen del tubo es superior al volumen crítico (correspondiente a la cantidad considerada de sustancia), esta recta se hallará a la derecha del punto crítico (recta  $AB$  de la fig. 6), y a medida que se eleva la temperatura, disminuirá la cantidad de líquido hasta que se convierta todo en vapor (en el punto  $B$ ); en este caso, la superficie de separación (menisco) entre el líquido y el vapor desaparece junto al extremo inferior del tubo. Si, por el contrario, el volumen del tubo es inferior al crítico (punto  $A'$ ), al elevar la temperatura, el vapor se condensará hasta que toda la sustancia se transforme en líquido (en el punto  $B'$ ); en este caso el menisco desaparece junto al extremo superior del tubo. Por último, si el volumen del tubo es igual al crítico, el menisco desaparecerá en un punto del interior del tubo y precisamente cuando se alcance la temperatura crítica  $T_c$ .

A continuación se dan los valores de las temperaturas,  $T_c$ , presiones,  $p_c$ , y densidades  $\rho_c$  críticas absolutas de varias sustancias.

Ya se ha indicado en el § 52 que los cuerpos sólidos (cristalinos) se diferencian esencialmente de los líquidos y de los gases por su anisotropía. Por eso, la transición entre el líquido y el cristal no se puede efectuar de manera continua, como ocurre entre el

Sustancia	$T_0$ , °K	$P_0$ , atm	$\rho_0$ , $\frac{g}{cm^3}$
Agua . . . . .	647,2	218,5	0,324
Alcohol . . . . .	516,6	63,1	0,28
Eter . . . . .	467,0	35,5	0,26
Anhidrido carbónico, CO <sub>2</sub> . . . . .	304,2	73,0	0,46
Oxígeno . . . . .	154,4	49,7	0,43
Hidrógeno . . . . .	33,2	12,8	0,031
Helio (isótopo He <sup>4</sup> ) . . . . .	5,25	2,26	0,069
Helio (isótopo He <sup>3</sup> ) . . . . .	3,33	1,15	0,041

líquido y el gas. Siempre se puede indicar a cuál de las dos fases, líquida o cristalina, pertenece el cuerpo, según posea o no la cualidad de anisotropía. Por eso, no puede haber punto crítico en el proceso de la fundición.

## § 70.

### Ecuación de Van der Waals

Con el aumento de la densidad del gas, sus propiedades se alejan cada vez más de las del gas perfecto y, al fin y al cabo, empieza a condensarse transformándose en líquido. Estos fenómenos están relacionados con las complejas interacciones moleculares y no hay manera de tener en cuenta estas interacciones moleculares cuantitativamente para deducir teóricamente la ecuación de estado de la sustancia. No obstante se puede escribir una ecuación de estado teniendo en cuenta las particularidades cualitativas fundamentales de la interacción molecular.

En el § 39 ya se ha descrito el carácter de la interacción molecular. El rápido aumento de las fuerzas de repulsión a pequeñas distancias significa, hablando en términos generales, que las moléculas se comportan como si ocupasen determinado volumen límite de compresión del gas. Otra propiedad fundamental de la interacción molecular consiste en la atracción a grandes distancias. Esta atracción es muy esencial, ya que acarrea precisamente la condensación de los gases transformándolos en líquidos.

Empezaremos teniendo en cuenta en la ecuación de estado (que escribiremos para un mol de sustancia) la compresibilidad limitada del gas. Para ello, en la

ecuación del gas perfecto,  $p = RT/V$ , hay que sustituir el volumen  $V$  por una diferencia  $V - b$ , donde  $b$  es una constante positiva que tiene en cuenta las dimensiones de las moléculas. La ecuación

$$p = \frac{RT}{V-b}$$

indica que el volumen no puede hacerse menor que  $b$ , ya que cuando  $V = b$ , la presión es infinita. Ahora tomemos en consideración la atracción de las moléculas. Esta atracción debe llevar a una reducción de la presión del gas, ya que sobre cada molécula que se halle junto a las paredes del recipiente, actuará, por parte de las demás moléculas, una fuerza dirigida hacia el interior del recipiente. Poco más o menos, esta fuerza será proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, es decir, a la densidad del gas. Por otro lado, la propia presión es proporcional a este número. Por consiguiente, la reducción total de la presión debida a las atracciones mutuas de las moléculas, será proporcional al cuadrado de la densidad del gas, o sea, inversamente proporcional al cuadrado de su volumen. En concordancia con ello restaremos de la expresión arriba escrita para la presión, un miembro de aspecto  $a/V^2$ , donde  $a$  es otra nueva constante que caracteriza la fuerza de la atracción intermolecular. Así se obtiene la ecuación

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

o, de otra manera,

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

Esta es la denominada *ecuación de Van der Waals*. A elevado enrarecimiento del gas (grandes volúmenes  $V$ ), las magnitudes  $a$  y  $b$  se pueden despreciar y nos da la ecuación del gas perfecto. Más abajo se verá que esta misma ecuación refleja justamente también el carácter de los fenómenos en el caso límite opuesto, el de las grandes compresiones.

Para estudiar el comportamiento del gas definido por la ecuación de Van der Waals, veamos las isothermas, curvas de la relación de dependencia entre  $p$  y  $V$  a valores dados de  $T$ , determinadas por esta ecuación. Para ello escribamos la ecuación de la siguiente

manera:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0.$$

Dados los valores de  $p$  y  $T$ , esta ecuación resulta de tercer grado con respecto a la incógnita  $V$ .

Como se sabe, la ecuación de tercer grado tiene tres raíces, de las cuales reales pueden ser las tres o una sola (en este último caso la ecuación tiene también dos raíces complejas conjugadas). Está claro que solamente las raíces reales (y positivas) pueden tener sentido físico de volumen. En este caso, la ecuación no puede tener, en general, raíces negativas (siendo positivas las presiones  $p$ ): de ser negativa la magnitud  $V$ , todos los miembros de la ecuación tendrían el mismo signo (negativo) y la suma sería igual a cero. Por lo tanto, a los valores dados de temperatura y presión les corresponden, según la ecuación de Van der Waals, tres valores diferentes del volumen o uno solo.

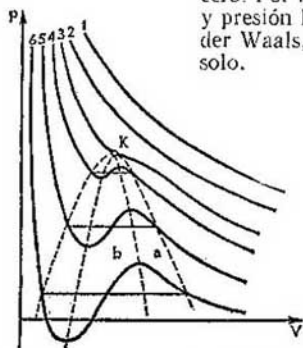


Fig. 7.

El segundo caso siempre tiene lugar a temperaturas bastante elevadas. Las isotermas correspondientes se diferencian de las isotermas del gas perfecto solamente en cierta desfiguración, pero siguen siendo curvas descendentes monótonamente (las curvas 1 y 2 de la fig. 7; el aumento del número de las curvas corresponde a la disminución de la temperatura). A temperaturas más bajas, las isotermas tienen máximo y mínimo (las curvas 4, 5, 6), de manera que para cada una de ellas hay intervalos de presiones en los cuales la curva define tres valores diferentes de  $V$  (tres puntos de intersección de la isoterma con la recta horizontal).

En la fig. 8 se representa una de estas isotermas. Aclaremos el sentido que tienen las distintas zonas.

En los sectores  $ge$  y  $ca$ , la dependencia de la presión respecto del volumen tiene carácter normal: la presión aumenta al disminuir el volumen. El sector  $ec$  correspondería a una situación anormal, en la cual la compresión de la sustancia acarrearía una disminución de la presión. Es fácil ver que estos estados no pueden realizarse en la naturaleza. Efectivamente, representémos una sustancia con estas propiedades y supongamos que una pequeña zona de la misma casualmente

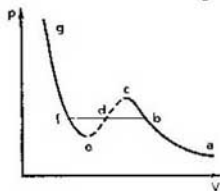


Fig. 8.

se ha comprimido, aunque sea como resultado de las fluctuaciones de que se ha hablado en el § 64. Entonces la presión también disminuirá, es decir, se hace menor que la presión del medio ambiente, lo cual, a su vez, causa una compresión ulterior, y así sucesivamente, es decir, la pequeña zona dada continuará comprimiéndose a velocidad acelerada. Esto significa que los estados considerados de la sustancia serían completamente inestables, por lo tanto no se pueden efectuar en la realidad.

La existencia de un sector irrealizable  $ec$  de la isoterma indica que al variar gradualmente el volumen, la sustancia no puede seguir permaneciendo todo el tiempo como medio homogéneo; en un momento determinado debe haber un cambio brusco (a saltos) del estado y un desdoblamiento de la sustancia en dos fases. En otras palabras, la verdadera isoterma debe tener el aspecto de una línea quebrada  $abfg$ . La parte  $ab$  responde al estado gaseoso de la sustancia, y la  $fg$ , al estado líquido. El segmento rectilíneo horizontal  $bf$  corresponde a los estados bifásicos: transición del gas a líquido que (a la temperatura dada) se produce a una presión constante. Se puede demostrar que el segmento  $bf$  debe estar situado de tal manera que las áreas  $bcd$  y  $def$  sean iguales.

En lo que respecta a los sectores  $bc$  y  $ef$  de la isoterma, hay que decir que responden a los estados metastables del vapor subenfriado y líquido recalentado (V. el § 68). Vemos que hay determinados límites (representados por los puntos  $c$  y  $e$ ), más allá de los cuales

es imposible subenfriar el vapor o recalentar el líquido. Al elevar la temperatura, el segmento rectilíneo de la isoterma disminuye y a la temperatura crítica se reduce a un punto (el punto  $K$  de la fig. 7). La isoterma 3 que pasa por este punto, separa los dos tipos de isothermas: isothermas monótonas 1, 2, e isothermas 4, 5, y 6 con mínimos y máximos, en las cuales imprescindiblemente se descompone la sustancia en dos fases.

Si se unen entre sí los puntos iniciales y finales de los segmentos rectilíneos de las isothermas (curva  $a$  de la fig. 7), se obtiene una curva que representa la de equilibrio de fases del líquido y del vapor en el diagrama  $p, V$ . El máximo  $K$  de esta curva es el punto crítico. Si se unen entre sí los puntos semejantes  $c$  y  $e$  de la fig. 8, se obtiene una curva (curva  $b$  de la fig. 7) que limita la región en que la sustancia no dividida en fases no puede existir incluso en estado metastable. En el punto crítico confluyen los tres puntos en que el segmento rectilíneo corta a la isoterma de Van der Waals. De lo cual se deduce que la tangente a la isoterma en el punto crítico es horizontal, es decir, la derivada de la presión con respecto al volumen se reduce a cero (siendo constante la temperatura)

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = 0.$$

La magnitud inversa de esta derivada es la compresibilidad de la sustancia; así tenemos que en el punto crítico, la compresibilidad de la sustancia es infinita. El sector de la isoterma correspondiente al líquido recalentado, en parte puede resultar situado por debajo del eje de las abscisas (como en la isoterma 6 de la fig. 7). Este sector corresponde a los estados metastables del líquido «dilatado», de los cuales ya se ha hablado al final del § 51.

## § 71. Ley de los estados correspondientes

Los valores críticos del volumen, temperatura y presión se pueden relacionar con los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de Van der Waals.

Para ello, observemos que, siendo  $T = T_c$  y  $p = p_c$ , las tres raíces de la ecuación de Van der Waals

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right)V^2 + \frac{a}{p_c}V - \frac{ab}{p_c} = 0$$

son iguales entre sí y de valor igual al volumen crítico

tico  $V_c$ . Por eso, esta ecuación debe ser idéntica a la  $(V - V_c)^3 - V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0$ .

La comparación de los coeficientes de las incógnitas  $V$  con los mismos exponentes de las dos ecuaciones, nos da las tres igualdades siguientes:

$$b + \frac{RT_c}{p_c} = 3V_c, \quad \frac{a}{p_c} = 3V_c^2,$$

$$\frac{ab}{p_c} = V_c^3.$$

Estas igualdades, consideradas como ecuaciones con las incógnitas  $V_c$ ,  $p_c$ ,  $T_c$ , se resuelven fácilmente y dan

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^3}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

Con estas relaciones se pueden hacer las interesantes transformaciones siguientes de la ecuación de Van der Waals. Introduzcamos en esta ecuación, en lugar de las propias variables  $p$ ,  $T$  y  $V$ , las relaciones de estas magnitudes respecto de sus valores críticos

$$p^* = \frac{p}{p_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c}, \quad V^* = \frac{V}{V_c}$$

(estas relaciones se denominan presión, temperatura y volumen *reducidos*). Mediante simples transformaciones es fácil convencerse de que la ecuación de Van der Waals adquiere el aspecto siguiente:

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^* - 1) = 8T^*.$$

De por sí, esta ecuación no representa gran interés. Lo notable es que en ella no entran las constantes  $a$  y  $b$  que dependen de la naturaleza del gas. En otras palabras, si en calidad de unidades para medir el volumen, la presión y la temperatura del gas, se utilizan los correspondientes valores críticos, la ecuación de estado resulta la misma para todas las sustancias. Este postulado se denomina *ley o principio de los estados correspondientes*.

Esta ley se referirá a todos los fenómenos relacionados de una u otra manera con la ecuación de estado y, entre ellos, al cambio de estado del gas al líquido. Así, la dependencia de la tensión del vapor saturado respecto de la temperatura expresada en la ecuación

$$\frac{p}{p_c} = f\left(\frac{T}{T_c}\right),$$

que relaciona las magnitudes reducidas correspondientes, debe tener carácter universal.

Una conclusión análoga se puede sacar para el calor de vaporización  $q$ . En este caso hay que considerar la relación adimensional del calor con respecto a una magnitud cualquiera de las mismas dimensiones (energía/mol); como tal se puede tomar  $RT_c$ . Según la ley de los estados correspondientes, la relación  $q/RT_c$  debe ser una función, igual para todas las sustancias, de la temperatura reducida:

$$\frac{q}{RT_c} = F\left(\frac{T}{T_c}\right).$$

Indiquemos que a bajas temperaturas, en comparación con la crítica, esta función tiende hacia un límite constante, igual aproximadamente a 10 (según los datos experimentales).

Hay que subrayar que la ley de los estados correspondientes sólo es de carácter aproximado; no obstante, con su ayuda se pueden obtener resultados preliminares completamente aceptables.

Aunque hemos obtenido la ley de los estados correspondientes a partir de la ecuación de Van der Waals, de por sí es más exacta que esta ecuación, ya que, en realidad, no está relacionada con ningún aspecto concreto de la ecuación de estado, sino que solamente es una consecuencia de que en la ecuación entran sólo dos constantes  $a$  y  $b$ . Otra ecuación de estado con dos parámetros también nos llevaría a la ley de los estados correspondientes.

## § 72.

### Punto triple

Como ya se sabe, el equilibrio de dos fases puede tener lugar solamente a determinada relación entre la temperatura y la presión; esta dependencia se expresa mediante determinada curva en el plano  $p, T$ . Está claro que tres fases de una misma sustancia no pueden hallarse al mismo tiempo en equilibrio entre sí a lo largo de una línea. Este equilibrio se verifica solamente en un punto determinado del diagrama  $p, T$ , es decir, a presión y temperatura completamente determinadas. Este es el punto en que concurren las curvas de equilibrio de cada par de las tres fases dadas. Los puntos de equilibrio de tres fases se denominan *puntos triples*. Así, por ejemplo, para el agua,



la existencia simultánea de hielo, vapor y agua líquida puede ocurrir solamente a la presión de 4,62 mm Hg y a la temperatura de  $+0,01^{\circ}\text{C}$ .

Como tres fases ya se hallan en equilibrio sólo en un punto, no puede haber, en general, cuatro o más fases en equilibrio simultáneamente entre sí.

El hecho de que a los puntos triples les corresponden valores completamente determinados de la temperatura, los hace excepcionalmente útiles como puntos estándar de la escala de temperaturas. Su reproducción está libre de las dificultades relacionadas con la necesidad de mantener una presión determinada, como lo exige, por ejemplo, la elección como punto estándar de la temperatura de fusión del hielo a la presión atmosférica (en general cualquier punto de equilibrio de dos fases).

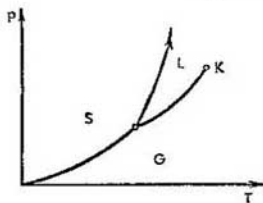


Fig. 9.

La definición de grado absoluto admitida en la actualidad se basa precisamente en esta elección: la temperatura del punto triple del agua se ha tomado exactamente igual a  $273,16^{\circ}\text{K}$ . No obstante hay que decir que en la exactitud de medición de la temperatura y de la presión de que se dispone en la actualidad, esta definición no se distingue de la definición basada en el punto de fusión del hielo tomado igual a  $273,15^{\circ}\text{K}$ .

En la fig. 9 se representa esquemáticamente el aspecto del diagrama de una sustancia que tiene solamente tres fases: sólida, líquida y gaseosa. A estas tres fases les corresponden las regiones del diagrama señaladas con las letras *S*, *L* y *G*, y las líneas que las separan, son las de equilibrio de las dos fases correspondientes. La inclinación de la curva de fusión se representa como la del caso habitual de dilatación de los cuerpos al fundirse (V. el § 67). Para los pocos casos en que en la fusión se produce una compresión de la sustancia, la curva va inclinada en sentido contrario.

Del diagrama de fases se ve que al calentar la sustancia, no es obligatorio que ésta pase por el estado líquido para convertirse en gas. Al calentar un cuerpo sólido a presiones inferiores a la del punto triple, se transforma directamente en vapor; esta transición de fases se denomina *sublimación*. Así, el anhídrido carbónico sólido se sublima a la presión atmosférica, ya que su punto triple corresponde a la presión de 5,1 atm (y a la temperatura de  $-56,6^{\circ}\text{C}$ ).

La curva de equilibrio del líquido y del gas termina en el punto crítico (punto *K* de la fig. 9). Sin embargo, en los cambios de estado líquido y sólido no puede haber puntos críticos (como ya se ha indicado en el § 69). Por eso, la curva de fusión no puede terminarse simplemente, sino que debe continuar indefinidamente.

Por otra parte, la curva de equilibrio del sólido con el gas (curva de sublimación) parte del origen de coordenadas, es decir, a la temperatura del cero absoluto,

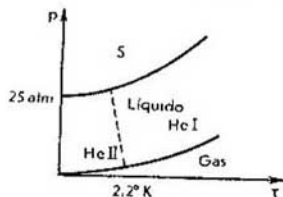


Fig 10.

la sustancia se halla en estado sólido, a cualquier presión. Esta circunstancia es una consecuencia indispensable del concepto habitual de temperatura basado en la Mecánica clásica. Según este concepto, al cero absoluto, la energía cinética de los átomos se reduce a cero, es decir, todos los átomos están inmóviles. En este caso, el estado de equilibrio del cuerpo será el estado en que la disposición de los átomos corresponda a la mínima energía de interacción de los átomos. Esta disposición, diferenciándose de todas las demás disposiciones por sus propiedades, debe ser ordenada, es decir, debe representar una red espacial. Esto significa que al cero absoluto la sustancia debe ser cristalina.

No obstante, en la naturaleza hay una excepción de esta regla: el helio, después de la licuación, permanece líquido a todas las temperaturas, incluso a la de cero absoluto. El diagrama de fases del helio (isótopo  $\text{He}^4$ ) se representa en la fig. 10 (en el § 74 se hablará

del sentido que tiene la línea de trazos de este diagrama). Vemos que las curvas de vaporización y de fusión no se cortan en ninguna parte, es decir, no hay punto triple. La curva de fusión corta al eje de ordenadas a la presión de  $p=25$  atm, lo cual significa que para la solidificación no sólo hay que bajar la temperatura del helio, sino que, al mismo tiempo, hay que elevar la presión por lo menos hasta 25 atm.

De lo dicho está claro que este comportamiento del helio es inexplicable desde el punto de vista de los conceptos clásicos. Efectivamente, este comportamiento está relacionado con los fenómenos cuánticos. Como ya se ha indicado en el § 50, el movimiento de los átomos, según la Mecánica cuántica, no cesa por completo, incluso a la temperatura del cero absoluto. En concordancia con ello, deja de ser justa también la conclusión sacada más arriba de la inevitabilidad de la solidificación de la sustancia a esta temperatura. Las propiedades cuánticas de la sustancia se revelan en alto grado a bajas temperaturas, cuando no las protege el movimiento térmico de los átomos. Todas las sustancias, a excepción del helio, se solidifican antes de que estas propiedades se revelen en grado suficiente. Sólo el helio llega a transformarse en «líquido cuántico», líquido que ya no es obligatorio que se solidifique. En el § 124 se hablará de otras propiedades excepcionales de este líquido.

### § 73. Modificaciones alotrópicas

La región del estado sólido generalmente no es de una misma fase. A diferentes presiones y temperaturas, la sustancia puede hallarse en distintas formas cristalinas (alotrópicas), cada una de las cuales se caracteriza por tener una estructura determinada. Estas distintas formas representan diferentes fases de la sustancia y se denominan *modificaciones alotrópicas*. La propiedad de la sustancia de poseer varias modificaciones de éstas se denomina *polimorfismo*.

El polimorfismo está muy difundido. Casi todas las sustancias, tanto elementos, como compuestos químicos, poseen varias modificaciones alotrópicas (en el caso de los elementos químicos, se denominan también *formas alotrópicas* o *estados alotrópicos*). Ejemplos conocidos son las modificaciones del carbono (grafito y diamante), del azufre (que forma cristales rómbicos y monoclinicos), de la sílice (dife-

rentes minerales: cuarzo, tridimita, cristobalita), etc.

Como cualesquiera fases, las diferentes modificaciones o formas alotrópicas pueden hallarse en equilibrio entre sí solamente a lo largo de una línea determinada en el diagrama  $p$ ,  $T$ , mientras que la transición de una forma a otra (denominada transformación polimórfica) va acompañada de absorción o desprendimiento de calor. Así, la transformación del llamado hierro  $\alpha$  (de red cúbica de malla centrada) en hierro  $\gamma$  (de red cúbica de caras centradas) se efectúa a la presión atmosférica, siendo la temperatura de  $910^{\circ}\text{C}$ . y va acompañada por la absorción de unos  $1600\text{ J/mol}$  de calor.

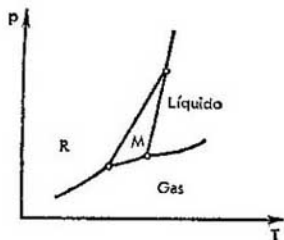


Fig. 11.

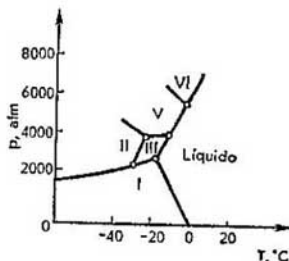


Fig. 12.

En la fig. 11 como ejemplo se representa esquemáticamente el diagrama de fases del azufre. Con las letras  $R$  y  $M$  se señalan las regiones de existencia estable de las dos fases sólidas: rómica (azufre fundido o azufre  $\alpha$ ) y monoclinica. Vemos que aquí hay tres puntos triples.

En la fig. 12 se representa el diagrama de fases del agua. Las cinco variedades cristalinas del hielo se indican en el diagrama con las cifras I, II, III, V y VI. El hielo habitual corresponde a la región I; las demás modificaciones se obtienen solamente a presiones de millares de atmósferas. La región del vapor corresponde a presiones tan pequeñas, que es difícil de representar en la misma figura.

En las transiciones de fases entre distintas formas alotrópicas es característica la facilidad con que aparecen los estados metastables. El subenfriamiento o el recalentamiento del vapor o del líquido se puede efectuar solamente observando las precauciones co-

rrespondientes; por el contrario, la retención de las transiciones de fases en estado sólido y la existencia de variaciones cristalinas en condiciones «no permitidas» para ellas, son casi una regla. Esto es perfectamente comprensible: la disposición apretada de los átomos del cristal y la restricción de su movimiento térmico a pequeñas oscilaciones dificulta mucho la reestructuración de la red de una forma a la otra. La elevación de la temperatura, intensificando el movimiento térmico, acelera el proceso de reestructuración.

Recordemos a propósito de ello que, en cierto sentido, la estructura policristalina del sólido (a diferencia de la monocristalina) en general también es metastable. Por eso, al calentar un cuerpo de cristales pequeñas, los cristales se hacen mayores debido al crecimiento de unos cristales a costa de otros (este fenómeno se denomina *recristalización* o *recristalización sólida*). El estado amorfo de un cuerpo también puede ser metastable: el enturbamiento de los vidrios muy viejos, por ejemplo, se explica por la cristalización espontánea.

La transformación polimórfica se facilita, si hay en la fase vieja inclusiones de la nueva fase haciendo de «gérmenes» de la nueva fase. Un ejemplo manifiesto de ello es la transformación del estaño blanco ordinario (de estructura tetragonal) en estaño gris pulverulento (forma alotrópica de red cúbica). A la presión atmosférica y a 18° C, estas formas se hallan en equilibrio, siendo estable el blanco a temperaturas superiores a ésta, y el gris, a temperaturas inferiores a la misma. No obstante, de hecho, el estaño blanco puede existir a temperaturas bajas, pero si se pone en contacto con granitos de la forma gris, se pulveriza, transformándose en polvo gris.

La dificultad de la reestructuración de la red a bajas temperaturas puede conducir a la existencia de tales formas alotrópicas, que en ningunas condiciones, en general, son fases estables. Estas modificaciones comúnmente no figuran en el diagrama de fases, que expresa los estados estables de la sustancia. Esto se observa, por ejemplo, en el proceso del temple del acero. La solución sólida del carbono en el hierro y (denominada austenita) es estable solamente a las temperaturas de 700—900° C (según el contenido de carbono), y a temperaturas más bajas debe transformarse en otras modificaciones. No obstante, si se enfría rápidamente la austenita (*temple*), en vez de esta transformación, en el metal se produce la

formación de cristales aciculares de una fase nueva: solución sólida de red tetragonal (llamada martensita) de dureza excepcional. Esta fase «intermedia» siempre es metastable y se descompone al calentarla lentamente hasta  $250-300^{\circ}$  (*reventido del acero*).

En la fig. 13 se representa el diagrama de fases del carbono (la región del estado gaseoso se halla a bajas presiones, imperceptibles a la escala del dibujo). Del diagrama se ve que a las presiones y temperaturas ordinarias, la modificación estable es el grafito. Sin embargo, el grafito y el diamante, en las condiciones

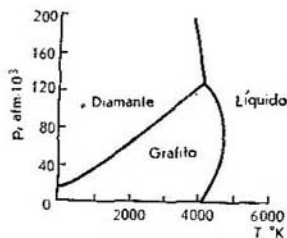


Fig. 13.

habituales, existen en forma de cristales completamente estables. Esto se debe a la gran diferencia estructural de estos cristales, lo cual exige una reestructuración considerable para transformar un cristal en otro (es característico que la densidad del diamante es 1,5 veces mayor que la del grafito). No obstante, al calentar el diamante a elevadas temperaturas, se transforma en grafito: a temperaturas superiores a  $1700^{\circ}$  K el diamante se deshace rápidamente, transformándose en polvo de grafito (el calentamiento se debe efectuar en el vacío para evitar que arda). En el diagrama se ve que el proceso inverso de transformación de grafito en diamante puede producirse solamente a presiones muy elevadas. La región de estabilidad del diamante está aproximadamente a la presión de 10 000 atm. Al mismo tiempo se necesita una elevada temperatura para que el proceso transcurra a velocidad suficiente. En la realidad, el proceso se realiza en la región de presiones de 50 000 a 100 000 atm y temperaturas de  $1500$  a  $3000^{\circ}$  K teniendo en cuenta que para la transformación ha de haber un catalizador metálico. La transformación espontánea del grafito en diamante se ha logrado observar a la presión de unas 130 000 atm y a temperaturas superiores a  $3300^{\circ}$  K; en este caso, al parecer,

se trata ya de la región que se halla no sólo más allá de la estabilidad del grafito, sino más allá también de la metastabilidad del mismo, es decir, en la región de completa inestabilidad.

#### § 74. Transiciones (de fase) de segundo orden

Ya se ha indicado que el paso de una fase a otra de distinta simetría no puede efectuarse de manera continua, como ocurre en el líquido y en el gas. En cada estado de agregación, el cuerpo posee una u otra simetría y, por eso, siempre se puede indicar a qué fase pertenece.

La transición entre distintas modificaciones cristalinas (alotrópicas) se efectúa habitualmente mediante una transición de fase, en la cual se produce una reestructuración súbita, a saltos, de la red cristalina y el estado de agregación del cuerpo experimenta un salto. No obstante, junto a estas transiciones a saltos, puede haber otro tipo de transformaciones relacionadas con la variación de la simetría.

Los ejemplos reales de estas transiciones son relativamente complejos en lo que se refiere a los detalles de la estructura cristalina de los cuerpos. Por eso, para ilustración de la naturaleza de estas transiciones recurriremos a un ejemplo imaginario.

Representémosnos un cuerpo que a bajas temperaturas cristaliza en el sistema tetragonal, es decir, que posee una red de celdillas en forma de paralelepípedos rectangulares de base cuadrada y de altura  $c$  diferente de la arista  $a$  de la base. Supongamos que la diferencia entre las longitudes  $a$  y  $c$  es insignificante, es decir, que la red del cristal, aunque es tetragonal, se aproxima a la cúbica. Supongamos, además, que en el proceso de dilatación térmica, las aristas  $a$  se dilatan más aprisa que la altura  $c$ . Entonces, con el aumento de la temperatura, las longitudes de todos los lados del paralelepípedo elemental se aproximan y a cierta temperatura llegan a ser iguales; con el calentamiento ulterior del cuerpo, las tres aristas se dilatan a la misma velocidad, permaneciendo iguales. Está claro que en cuanto se alcanza la igualdad  $a=c$ , cambia inmediatamente la simetría de la red, transformándose de tetragonal en cúbica, con lo cual se obtiene, en esencia, otra modificación de la sustancia.

Este ejemplo es característico por no producirse ninguna discontinuidad en el cambio de estado de agregación del cuerpo. La disposición de los átomos en el

crystal varía continuamente. Sin embargo, un desplazamiento infinitamente pequeño de los átomos de la disposición simétrica en la red de la modificación cúbica (bajando la temperatura) es suficiente para que la simetría de la red cambie inmediatamente. Mientras las tres aristas de la celdilla sean iguales, la red será cúbica; pero en cuanto aparezca una diferencia, por pequeña que sea, entre las longitudes  $a$  y  $c$ , la red se transforma en tetragonal.

El paso de una modificación alotrópica a otra realizado de esta manera se denomina *transición (de fase) de segundo orden*, en contraposición a las corrientes transiciones de fase, que, debido a ello, se denominan *transiciones (de fase) de primer orden* \*).

De esta manera tenemos que la transición de segundo orden es continua en el sentido de que el estado de agregación del cuerpo varía de manera continua. No obstante hay que subrayar que en el punto de transición varía la simetría, se sobrentiende que de manera discontinua; por lo tanto siempre se puede indicar a qué fase (de las dos) pertenece el cuerpo. Pero, mientras en el punto de transición de primer orden los cuerpos se hallan en equilibrio en dos fases diferentes, en el de transición de segundo orden los estados de agregación de las dos fases coinciden.

La continuidad del estado de agregación en la transición de fase de segundo orden conduce a que tampoco haya discontinuidad en las magnitudes que caracterizan el estado térmico del cuerpo: volumen, energía interna, entalpia, etc. Por eso, en particular, esta transición no va acompañada de desprendimiento o de absorción de calor.

Al mismo tiempo, en el punto de transición se produce una variación discontinua del carácter de la dependencia de estas magnitudes respecto de la temperatura. Así, por ejemplo, en el ejemplo arriba examinado está claro que la dilatación térmica del cristal se efectuará de diferente manera cuando tenga lugar solamente una variación general del volumen de la red (en el

---

\* El ejemplo arriba descrito no es completamente imaginario. Variaciones parecidas ocurren en la red del titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). A la temperatura ambiente, esta red es tetragonal, diferenciándose  $a$  y  $c$  en 1%. Al elevar la temperatura, la longitud  $a$  aumenta y  $c$  disminuye. A  $120^\circ\text{C}$  se efectúa la transición a la modificación cubica, pero en el caso real, los valores de  $a$  y  $c$  en el punto de transición sufren, no obstante, una pequeña discontinuidad, así que la transición es de primer orden.



caso de la simetría cúbica del cristal), o cuando el calentamiento vaya acompañado de deformación de las celdillas, es decir, de distinta variación de las alturas y de las longitudes de los lados de las bases, como ocurre en la simetría tetragonal. Está claro también que la cantidad de calor necesaria para el calentamiento por igual en estas condiciones, será diferente. Esto significa que en el punto de transición de segundo orden, las derivadas de las características térmicas del cuerpo respecto de la temperatura son discontinuas: la derivada  $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ , es decir, el coeficiente de dilatación térmica sufre una discontinuidad brusca; la derivada  $\left(\frac{dW}{dT}\right)_p$ , es decir, la capacidad calorífica  $C_p$  también es discontinua, etc.

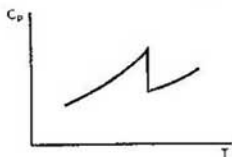


Fig. 14.

Precisamente estas discontinuidades son la propiedad característica fundamental de las transiciones de segundo orden, que aparecen en las mediciones térmicas. En la fig. 14 se representa un carácter típico de la variación de la capacidad calorífica con la temperatura cerca del punto de transición: el aumento gradual se interrumpe bruscamente con un descenso a manera de salto, después de lo cual la capacidad calorífica empieza de nuevo a elevarse.

En las transiciones de segundo orden también hay discontinuidad en las derivadas de las magnitudes térmicas respecto de la presión. Así, por ejemplo, hay discontinuidad en la derivada  $\left(\frac{dV}{dp}\right)_T$ , es decir, en la compresibilidad isotérmica del cuerpo.

Volvamos de nuevo al ejemplo imaginario de antes y señalemos la siguiente propiedad de la variación de la simetría en esta transición: la red de la modificación cúbica posee todos los elementos de simetría de la modificación tetragonal y, además, una serie de elementos más. En este sentido se puede decir que la transición se efectúa entre dos fases, de las cuales una posee una simetría más elevada que la

otra. En realidad esta propiedad es de carácter general para todas las transiciones de segundo orden.

Esta circunstancia es ya una limitación (y en realidad no es la única) para la posible existencia de la transición de segundo orden. Así, no puede haber esta transición entre los cristales del sistema regular y del hexagonal: no se puede decir que una de estas simetrías es superior a la otra (pues en la primera hay ejes cuaternarios que no hay en la segunda, pero en cambio no hay ejes senarios).

Se puede demostrar también que es imposible la transición de segundo orden entre el cristal y el líquido.

La dirección de la discontinuidad de la capacidad calorífica en el punto de transición de segundo orden está relacionada con la dirección de la variación de la simetría: la capacidad calorífica disminuye al pasar de una fase menos simétrica a otra más simétrica. En la mayoría de los casos, la fase más simétrica es la de temperatura más elevada y, entonces, la discontinuidad de la capacidad calorífica se halla precisamente como se representa en la fig. 14. Esta secuencia térmica de las fases, no obstante, no es obligatoria. Así, por ejemplo, la sal de Rochelle o sal de Seignette,  $\text{NaK}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tiene dos puntos de transición de segundo orden (a la temperatura de  $-18^\circ\text{C}$  y a la de  $23^\circ\text{C}$ ), entre los cuales los cristales son del sistema monoclinico, mientras que a las temperaturas fuera de este intervalo, la sal de Rochelle forma cristales rómbicos. Está claro que la transición (al elevar la temperatura) a través del punto superior de estos dos está relacionada con el aumento de simetría; pero la transición a través del punto inferior lo está con la misma disminución de simetría.

Ya se ha dicho que las corrientes transiciones de fases frecuentemente van acompañadas de fenómenos de recalentamiento o de subenfriamiento cuando una u otra fase continúa existiendo (como metastable) en condiciones en que la estable es ya la otra fase. La naturaleza de estos fenómenos está relacionada con la necesidad de haber «centros» de crecimiento de la nueva fase. Evidentemente en el caso de transiciones de segundo orden, estos fenómenos están excluidos, ya que una fase pasa a la otra de manera enteramente continua y de golpe. Esto se ve también muy claramente en el ejemplo examinado, donde la transición se ha reducido, en realidad, sólo a la variación del

carácter del desplazamiento de los átomos en el proceso de dilatación térmica.

Las transiciones de segundo orden no se reducen solamente a las transiciones entre distintas modificaciones alotrópicas. Pero siempre se relacionan con la aparición de una propiedad cualitativa nueva del cuerpo al variar continuamente el estado de agregación. Esto puede ser otra propiedad cualquiera de simetría (relacionada con las propiedades magnéticas de la sustancia); puede ser también la aparición de la llamada superconductibilidad, es decir, la desaparición de la resistencia eléctrica.

Por último, una transición de segundo orden muy peculiar tiene lugar a la temperatura de unos  $2,2^{\circ} \text{K}$  en el helio líquido. En esta transición, el líquido sigue siendo líquido, pero adquiere nuevas propiedades completamente distintas (V. el § 124). La línea de trazos en el diagrama de estados del helio (fig. 10) divide precisamente las zonas de existencia de estas dos fases denominadas helio I y helio II.

## § 75. Ordenación de los cristales

Todas las estructuras cristalinas estudiadas en el § 47 poseen la propiedad común de que los átomos de cada clase se hallan en lugares completamente determinados y, viceversa, en cada nudo de la malla debe haber un átomo de determinada clase. Se puede decir que el número de átomos de cada clase es igual al de lugares que hay en la malla cristalina.

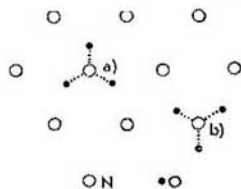


Fig. 15.

No obstante, hay estructuras que no poseen esta propiedad. Tal es, por ejemplo, la del nitrato de sodio o nitrato de Chile,  $\text{NaNO}_3$ . Sin detenernos en detalles, baste indicar que los grupos  $\text{NO}_3$  de este cristal forman capas en las cuales los átomos de N se ubican según vértices de triángulos equiláteros, y los de O, alrededor de los de N, ocupando las posiciones *a* o *b* (fig. 15). La posibilidad de estas dos orientaciones de los

grupos  $\text{NO}_3$  significa que el número de lugares en que pueden hallarse los átomos de O es dos veces superior al número de estos átomos.

A temperaturas suficientemente bajas, los átomos de oxígeno escogen lugares completamente determinados (en realidad, en cada capa todos los grupos  $\text{NO}_3$  tienen la misma orientación, teniendo en cuenta que las capas de orientación *a* alternan con las del tipo *b*). Este cristal se denomina *cristal completamente ordenado*.

No obstante, al elevar la temperatura, la disposición ordenada de los átomos se altera: además de los grupos  $\text{NO}_3$  que ocupan una posición regular («propia»), aparecen grupos de orientación irregular («ajena»). A medida que disminuye «el grado de ordenación», es decir, a medida que aumenta la parte de los  $\text{NO}_3$

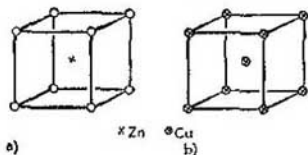


Fig. 16.

orientados «irregularmente», se aproxima y, al fin y al cabo, llega el momento (a la temperatura de  $275^\circ\text{C}$ ) en que las orientaciones «propias» y «ajenas» se mezclan por completo: cada uno de los grupos  $\text{NO}_3$  puede hallarse con la misma probabilidad en una o en otra posición. En este estado el cristal se denomina *desordenado*. Todas las capas de  $\text{NO}_3$  resultan en este caso equivalentes cristalográficamente, es decir, se produce una variación (aumento) de la simetría del cristal.

El fenómeno de ordenación de los cristales está muy difundido en las aleaciones. Así, por ejemplo, los cristales del latón (aleación CuZn), a bajas temperaturas poseen una red cúbica de átomos de Cu en los nudos (vértices) y de átomos de Zn en los centros de las mallas cúbicas (fig. 16, *a*). Esta estructura corresponde al cristal completamente ordenado. Sin embargo, los átomos Cu y Zn pueden permutar de lugar; en este sentido se puede decir que en el cristal, el número de lugares permitidos para cada clase de átomos supera al número de estos átomos. Con el aumento de la temperatura, el número de átomos dispuestos «irregularmente» aumenta y a  $450^\circ\text{C}$  el desorden es completo: en cada nudo de la red con la

misma probabilidad se puede encontrar un átomo de Cu que de Zn, de manera que todos los nudos resultan equivalentes (fig. 16, b). En este momento, naturalmente, la simetría del cristal cambia: la red cúbica simple de Bravais se transforma en cúbica de malla centrada.

En los dos ejemplos descritos, el paso al estado desordenado se produce mediante una transición de segundo orden. El grado de ordenación disminuye continuamente con el aumento de la temperatura hasta que, a una temperatura determinada, desaparece por completo: este es el punto de transición.

No obstante, esta manera de pasar al estado desordenado no es una regla general; puede también efectuarse como una transición discontinua corriente. En estos casos, la disposición ordenada de los átomos del cristal, al elevar la temperatura, se altera al principio en un grado relativamente pequeño; pero a determinada temperatura, el cristal pasa bruscamente al estado desordenado con los átomos completamente mezclados. Tal es, por ejemplo, la transición de la aleación  $\text{Cu}_3\text{Au}$  a la temperatura de  $390^\circ\text{C}$ . En la fase desordenada, los átomos de Cu y de Au están mezclados por todos los nudos de la red cúbica de caras centradas, mientras que en el cristal ordenado, los átomos de Au ocupan los nudos, y los átomos Cu, los centros de las caras de las mallas cúbicas.

## § 76.

### Cristales líquidos

Además de los estados cristalino anisótropo y líquido isotrópico, la sustancia puede hallarse en un estado peculiar formando los llamados *cristales líquidos* o *líquidos cristalinos*. Por las propiedades mecánicas, las sustancias en este estado se parecen a los líquidos corrientes: son fluidos, teniendo en cuenta que entre los cristales líquidos hay sustancias de fácil movilidad (poco viscosas), y de menor movilidad (de gran viscosidad). Al mismo tiempo, estos líquidos se diferencian de los corrientes por su anisotropía, que se revela de manera más notable en las propiedades ópticas.

Este estado líquido cristalino se observa en muchos compuestos orgánicos de grandes moléculas, generalmente de forma alargada. Este estado no es tan raro como se podría suponer; hablando en términos generales se puede decir que de cada doscientos compuestos orgánicos uno forma cristales líquidos.

La naturaleza física del estado líquido cristalino consiste, al parecer, en lo siguiente: en el líquido corriente, la disposición y orientación mutuas de las moléculas son completamente arbitrarias; en otras palabras, en el movimiento térmico, las moléculas del líquido efectúan tanto desplazamientos caóticos de traslación, como de rotación; mientras que en el cristal líquido, aunque, considerado como un todo, las moléculas están dispuestas desordenadamente en el espacio, su orientación mutua es ordenada. En otras palabras, solamente el desplazamiento térmico de traslación de las moléculas es caótico; pero no su rotación. El ejemplo más sencillo de esta clase de estructuras se puede considerar el líquido formado de moléculas en forma de barritas o palitos que pueden desplazarse arbitrariamente unas con respecto a las otras, permaneciendo, no obstante, paralelas entre sí. La posibilidad del desplazamiento de traslación sin obstáculos condiciona las propiedades líquidas de la sustancia, la fluidez. La orientación ordenada de las moléculas conduce a la anisotropía de la sustancia. Así, por ejemplo, está claro que las propiedades de la sustancia en dirección de la orientación de las moléculas en forma de barritas, serán diferentes de las propiedades en otras direcciones.

Generalmente los cristales líquidos no son «monocristales», sino un agregado «policristalino», compuesto de gran cantidad de cristales líquidos en forma de gotitas orientados entre sí de distintas maneras. Por esta razón, los cristales líquidos generalmente parecen líquidos turbios: esto es debido a la dispersión desordenada de la luz en los límites entre las distintas gotitas. Con ayuda de un intenso campo eléctrico o de un campo magnético altamente excitado, en algunos casos se puede conseguir que todas las gotitas adquieran la misma orientación. En este caso se obtiene un «monocristal» líquido casi transparente. Si se introduce un cristal líquido en un líquido cualquiera, con el cual no se mezcle, las diferentes gotitas del cristal líquido a veces adquieren una forma esférica, otras, ovalada, y en ciertos casos se puede observar incluso una especie de poliedros raros con aristas y ángulos suavizados altamente.

Las sustancias en estado líquido cristalino poseen también las fases sólida cristalina y líquida isotrópica. En este caso, la secuencia de formación de estas fases es la siguiente: a bajas temperaturas la sustancia es un cristal sólido, al elevar la temperatura pasa al

estado líquido cristalino, y con el aumento ulterior de la temperatura se transforma en líquido corriente. Muchas sustancias forman dos o más modificaciones alotrópicas líquido cristalinas. Como todas las transiciones de fases, la transición de una fase líquido cristalina a otra transcurre a temperaturas completamente determinadas y va acompañada de desprendimiento o de absorción de calor.

## § 77. Solubilidad

Se entiende por *solución* la mezcla molecular de dos o más sustancias. En este caso, la proporción de las distintas sustancias puede variar dentro de amplios límites. Si una de las sustancias está en mayor cantidad que las demás, se denomina *solvente*, y las demás, *solutos*. La composición de la solución se caracteriza por su *concentración*, la cual expresa las proporciones cuantitativas de las sustancias de la mezcla, denominadas habitualmente *componentes de la mezcla*. La concentración puede determinarse de diferentes maneras. Desde el punto de vista físico es más importante la *concentración molar*, o *molaridad*, que es la relación entre los números de moléculas (o, lo que es lo mismo, entre las cantidades expresadas en moles). También se usan las concentraciones en peso, o *másicas*, en volumen (cantidad de sustancia disuelta en determinado volumen del solvente), etc.

El proceso de disolución va acompañado de desprendimiento o de absorción de calor. La cantidad de este calor desprendido o absorbido no sólo depende de la cantidad del soluto, sino también de la del solvente. Se entiende por *calor de disolución* (calor de solución o de dilución) la cantidad de calor que se desprende o se absorbe al disolver una molécula-gramo de soluto en una cantidad tan grande de solvente, que la ulterior dilución de la solución no acarree ningún efecto térmico. Así, el calor de disolución del ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en agua es igual a +75 000J (el signo más indica que el calor se desprende); el calor de disolución de la sal amoníaco ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) es igual a - 16 500 J (el signo menos indica que el calor se absorbe).

La solubilidad de dos sustancias generalmente tiene límites determinados: en una cantidad dada de solvente no se puede disolver más que determinada cantidad de sustancia. La solución de mayor cantidad de sustancia que se puede disolver en ella, se denomina *saturada*. Si a esta solución se le añade cierta cantidad de soluto, ésta no se disolverá; por eso se puede decir que la solución saturada es la que se halla en equilibrio térmico con el soluto puro.



La concentración de una solución saturada caracteriza la capacidad de la sustancia considerada de disolverse en el solvente dado. Esta magnitud se denomina simplemente *solubilidad* de la sustancia considerada. Hablando en general, la solubilidad depende de la temperatura. El principio de Le Chatelier-Braun ofrece la posibilidad de relacionar esta dependencia con el signo del calor de disolución.

Supongamos que en la disolución se absorbe calor (por ejemplo, en la disolución de la sal amoníaco en el agua). Supongamos también que tenemos una solución saturada en equilibrio con sal amoníaco no disuelta. Si se calienta este sistema, se alterará el equilibrio y deberán iniciarse ciertos procesos que tiendan a debilitar las causas externas que alteran el equilibrio del mismo (el calentamiento). En este caso esto significa que la solubilidad de la sal amoníaco en el agua se eleva de manera que se produzca una disolución complementaria acompañada de absorción de calor.

De esta manera tenemos que, si en la disolución se absorbe calor, la solubilidad aumenta al elevar la temperatura. Y viceversa, si en la disolución se desprende calor, la elevación de la temperatura acarrea una disminución de la solubilidad.

La disolución de gas en líquido generalmente va acompañada de una gran reducción del volumen: el volumen de la solución es considerablemente menor que la suma de los volúmenes primitivos del solvente y del gas soluto (así, por ejemplo, la disolución de un mol de nitrógeno en una gran cantidad de agua a la temperatura ambiente y presión atmosférica, acarrea un aumento del volumen del líquido en  $40 \text{ cm}^3$ , mientras que el volumen de esta cantidad de gas es de  $22\,400 \text{ cm}^3$ ). Basándonos en el principio de Le Chatelier-Braun deducimos de esto que la solubilidad del gas en el líquido aumenta (a la temperatura dada) con la presión del gas que se halla sobre la superficie del líquido.

El carácter de dependencia de la solubilidad del gas respecto de la presión es fácil establecerlo para las soluciones diluidas o débiles. *Soluciones diluidas* o *débiles* se denominan, en general, las soluciones en que la cantidad de moléculas del soluto es pequeña en comparación con la del solvente.

Para establecerlo basémonos en que el equilibrio térmico (en el caso considerado, el equilibrio entre el gas y su solución saturada), por su naturaleza mole-

cular, es de *carácter móvil*. Esto significa que después de alcanzar el equilibrio, las moléculas del gas pasarán del gas a la solución y de la solución al gas, siendo igual la cantidad de moléculas que, por segundo, pasen del gas a la solución y de la solución al gas. El número de moléculas de gas que se disuelven en el líquido es proporcional al número de colisiones (por segundo) de las moléculas del gas sobre la superficie del líquido. A su vez, este número es proporcional, a la temperatura dada, a la densidad del gas y, por consiguiente, a la presión del mismo. De la misma manera tenemos que el número de moléculas de gas que se desprenden de la solución, es proporcional a la concentración de la misma. Por eso, de la igualdad de ambos números de moléculas se deduce que la concentración de la solución saturada, es decir, la solubilidad del gas es proporcional a la presión del mismo sobre la solución (*ley de Henry*).

Hay que recordar que esta ley es justa solamente para las soluciones débiles (en el caso contrario, los razonamientos expuestos no sirven, ya que, debido a la interacción de las moléculas de gas entre sí en la solución, el número de estas moléculas que se desprenden de la solución, ya no se puede considerar simplemente proporcional a la concentración). Por eso, la ley de Henry es aplicable, por ejemplo, al oxígeno y al nitrógeno, que difícilmente se disuelven en el agua; pero no se puede aplicar a la disolución del anhídrido carbónico o del amoníaco, que se disuelven fácilmente en la misma.

En la inmensa mayoría de los casos de disolución de gas en líquido se desprende calor, cosa completamente natural debido a que las moléculas pasan de un medio en que las interacciones moleculares son débiles (gas), a un medio en que son fuertemente atraídas por las moléculas del solvente. En correspondencia con ello, la solubilidad de los gases en los líquidos disminuye, a la presión dada, con el aumento de la temperatura.

## § 78. Mezclas de líquidos

Las sustancias enrarecidas de tal manera que la interacción de las moléculas desempeñe muy pequeño papel, pueden mezclarse libremente entre sí. En este sentido se puede decir que todos los gases se mezclan en cualesquiera proporciones.

Sin embargo, el mezclar los líquidos pueden ocurrir distintos casos. Hay líquidos que se mezclan entre sí

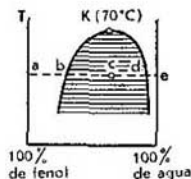


Fig. 1

en cualesquiera proporciones (por ejemplo, el alcohol y el agua). Por el contrario, la disolución de otros líquidos entre sí es limitada y en distintas proporciones. Así, por ejemplo, el agua y el keroseno prácticamente no se mezclan entre sí; en el agua, a la temperatura de la habitación, no se puede disolver más de un 8% (en peso) de éter, etc.

La miscibilidad de los líquidos entre sí es cómodo representarla gráficamente mediante un diagrama en el cual el eje de las abscisas mide la concentración de la mezcla (por ejemplo, en tanto por ciento del peso), y el de las ordenadas, la temperatura (o la presión, si nos interesa la solubilidad en función de la presión a la temperatura dada).

En la fig. 1 se representa un diagrama de éstos para la mezcla del agua y del fenol ( $C_6H_5OH$ ). Uno de los ejes verticales corresponde a 0% de agua, es decir, al fenol puro, y el otro, al agua pura.

Todos los puntos de las zonas no rayadas del diagrama corresponden a las mezclas homogéneas de ambos componentes, y la curva que circunscribe la zona rayada, determina el límite de miscibilidad de estos líquidos. Así, a la temperatura correspondiente a la recta horizontal *ae*, el punto *b* expresa el límite de miscibilidad del agua en el fenol, y el punto *d*, el de miscibilidad del fenol en el agua. Si se mezclan el agua y el fenol en las cantidades correspondientes a un punto cualquiera *c* dentro de la zona rayada, se producirá una estratificación del líquido en dos capas, una debajo de otra: el líquido más denso estará debajo y el menos denso, encima. Estas dos capas líquidas en equilibrio representan dos fases diferentes. Una es la solución saturada de agua en fenol (representada por el punto *b*), y la otra, la solución saturada de fenol en agua (punto *d*). En este caso es fácil demostrar (de manera análoga a como se ha hecho en el § 66 para el diagrama de fases del líquido y vapor) que la cantidad de las dos fases se determinará mediante el mismo principio del brazo de palanca, es decir, éstas serán inversamente proporcionales a las longitudes de los segmentos *cb* y *cd*.

Si la solubilidad mutua de dos líquidos aumenta con la temperatura, puede llegar un momento en que su miscibilidad sea ilimitada. Este caso tiene lugar, por ejemplo, entre el fenol y el agua: a una temperatura superior a 70° C, los dos líquidos se mezclan en cualesquiera proporciones. Esta temperatura límite se denomina *temperatura crítica de la mezcla*, y el corres-

pondiente punto *K* del diagrama de fases (fig. 1), *punto crítico de la mezcla*. Este punto, por sus propiedades, es análogo en mucho al punto crítico de equilibrio del líquido y del gas.

Hay casos también en que el punto crítico no es el límite superior, sino el inferior de la zona confinada por la miscibilidad de los dos líquidos. Tal es el caso, por ejemplo, del agua y la trietilamina

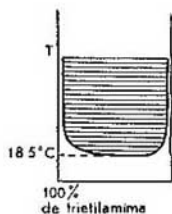


Fig. 2.

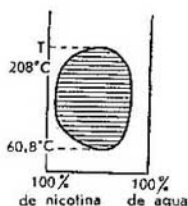


Fig. 3.

( $N(C_2H_5)_3$ ), que se mezclan en cualesquiera proporciones a temperaturas inferiores a determinada temperatura crítica (fig. 2). Por último, en algunos casos hay dos temperaturas críticas, superior e inferior, entre las cuales la miscibilidad mutua de dos líquidos es limitada. Este caso tiene lugar, por ejemplo, en la mezcla del agua con la nicotina (fig. 3).

## § 79. Soluciones sólidas

Algunas sustancias tienen la propiedad de formar juntas cristales mixtos, es decir, cristales con átomos de una y otra sustancia. Estos cristales mixtos se denominan *soluciones* (disoluciones) *sólidas*. La capacidad de formación de soluciones sólidas está altamente difundida sobre todo en los metales (aleaciones).

Cuando se habla de cristales mixtos como soluciones sólidas, se sobrentiende que la composición de los cristales puede variar dentro de intervalos más o menos extensos. Esto los diferencia de los cristales de los «compuestos químicos», cuya composición debe ser completamente determinada. Mientras la estructura cristalina de la solución sólida está relacionada directamente con la estructura de uno u otro componente, la del compuesto químico es específica y característica.

La mayoría absoluta de las soluciones sólidas pertenece al llamado *tipo sustitucional*. Esta solución se

obtiene substituyendo parte de los átomos de la red cristalina de una sustancia por átomos de la otra. Es natural que para poderse efectuar esta substitución, las dimensiones de los átomos del soluto deben ser aproximadamente iguales a las de los átomos del solvente. A este tipo de soluciones substitucionales pertenece, en particular, la mayoría de las aleaciones de los metales. Incluso hay casos de disolución mutua ilimitada de ambos componentes de la aleación (por ejemplo, la aleación de cobre con oro), para lo cual, claro está, por lo menos es necesario que los dos componentes posean redes cristalinas del mismo tipo. Las soluciones sólidas del tipo substitucional pueden formarse no sólo de elementos químicos, sino también de compuestos químicos. En este último caso, el fenómeno se denomina *isomorfismo*. En estos cristales mixtos, los átomos de una sustancia substituyen a los de otra.

Para formar soluciones sólidas no es obligatorio, ni mucho menos, el parecido químico de ambos compuestos. Sin embargo, la estructura molecular de ambas sustancias debe ser del mismo tipo. Por eso, junto a las sustancias isomorfas químicamente parecidas (como el  $ZnSO_4$  y el  $MgSO_4$ ), se encuentran también pares de sustancias isomorfas completamente diferentes desde el punto de vista de la composición química, a saber, el  $BaSO_4$  y el  $KMnO_4$ , el  $PbS$  y el  $NaBr$ , etc.

Además de la estructura molecular del mismo tipo, el isomorfismo exige redes cristalinas del mismo tipo y de dimensiones iguales o muy próximas. Así, la importancia de las dimensiones se ve en el ejemplo de los compuestos  $KCl$ ,  $KBr$  y  $KI$ , que tienen una red del mismo tipo (tipo del  $NaCl$ ), pero de diferente distancia entre los átomos vecinos (3,14; 3,29 y 3,52 Å respectivamente). La diferencia relativamente pequeña de las dimensiones de las redes del  $KCl$  y  $KBr$  les permite formar soluciones sólidas de cualquier composición, y la gran diferencia entre el  $KCl$  y el  $KI$  conduce a una solubilidad mutua limitada. Una mayor diferencia de dimensiones puede excluir en absoluto el isomorfismo.

Otro tipo de soluciones sólidas es el de las *aleaciones intersticiales*. En los cristales de estas aleaciones, los átomos del soluto se introducen entre los átomos del solvente desplazándolos un poco. En otras palabras, ocupan los lugares de la red que no estaban ocupados en el solvente puro. Es natural que estas soluciones sólidas pueden tener lugar cuando las dimensiones

de los átomos del soluto sean considerablemente menores que las del solvente.

Forman soluciones sólidas intersticiales, por ejemplo, el hidrógeno, el nitrógeno y el carbono con ciertos metales. Así, el carbono se puede disolver (a elevadas temperaturas) en el llamado hierro  $\gamma$ , modificación del hierro con estructura cúbica compacta. En esta solución, denominada austenita, los átomos del carbono se colocan en medio de las aristas de las mallas cúbicas, entre los átomos de hierro, que se hallan en los vértices y en los centros de las caras de estas mallas, y, en este caso, se puede llenar aproximadamente hasta el 10% de estos lugares.

## § 80. Presión osmótica

Si dos soluciones de diferente concentración se separan con una membrana porosa, tanto el solvente como el soluto pasarán a través de esta membrana hasta que ambos líquidos se mezclen por completo. No obstante hay membranas de poder selectivo o selectivamente permeables, es decir, que dejan pasar unas sustancias y no dejan pasar otras. Estas membranas se denominan *semipermeables*. Entre éstas están las distintas paredes de las células de procedencia animal o vegetal, las membranas o películas de colodión, los tabiques de arcilla o porcelana porosa de poros interceptados con membranas de ferrocianuro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), y otras. Todas dejan pasar el agua e impiden el paso de las sustancias disueltas en la misma. El paso del solvente a través de esta membrana se denomina *ósmosis*.

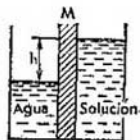


Fig. 4.

Si dos recipientes se separan mediante una membrana o tabique semipermeable ( $M$  en la fig. 4) y en uno de ellos hay una solución cualquiera, por ejemplo, una solución de azúcar disuelto en agua, y en el otro, agua pura, el agua empezará a pasar al recipiente con solución: como si la solución atrajera al solvente. Esto continuará hasta que no se establezca una diferencia determinada de niveles entre el agua y la solución.

Ahora, la presión de ambos recipientes no será la misma. En el recipiente con solución habrá un exceso de presión igual a la presión hidrostática de la columna de líquido de este recipiente de altura igual al desnivel. Este exceso de presión se denomina *presión osmótica* de la solución.

Es fácil comprender el origen de este fenómeno. Como a través de la membrana semipermeable solamente puede pasar agua, el equilibrio de los líquidos de ambos recipientes no exige igualdad de presiones totales a ambos lados de la membrana. El equilibrio se establece, hablando en términos generales, cuando la presión del recipiente con agua pura llega a ser igual a la parte de la presión de la solución producida por las moléculas de agua. En este caso, la presión total de la solución será superior a la del otro recipiente en una magnitud que se puede considerar como la presión de las moléculas de azúcar: ésta es la presión osmótica de la solución.

Si la solución es débil, las moléculas del soluto se hallarán, en general, alejadas entre sí y, por consiguiente, será débil la interacción entre las mismas (pero se sobreentiende que interaccionan con las moléculas del solvente). En este sentido se puede decir que las moléculas del soluto de una solución débil se comportan análogamente a las moléculas del gas perfecto. De esto, a su vez, surgen varias analogías entre las propiedades de las soluciones débiles y los gases perfectos.

Sabemos que la presión del gas perfecto viene determinada por la fórmula  $p = NkT/V$ . Resulta que la presión osmótica  $p_{osm.}$  de una solución diluida se expresa mediante una fórmula análoga:

$$p_{osm.} = \frac{nkT}{V},$$

donde  $V$  es el volumen de la solución y  $n$  el número de moléculas del soluto de la misma (ley de Van't Hoff). Subrayemos que la presión osmótica de una solución diluida (a la temperatura y volumen dados) viene determinada solamente por el número de partículas disueltas y no depende en absoluto de su naturaleza (lo mismo que de la naturaleza del solvente), de manera análoga a la independencia del gas perfecto respecto de su naturaleza. Como ejemplo indiquemos que la presión osmótica de una solución de concentración  $0,1 \frac{\text{mol}}{l}$  es igual a 2,24 atm. La presión

osmótica del agua del mar es de unas 2,7 atm.

Si tenemos una solución diluida de varios solutos en un mismo solvente, según lo dicho, la presión osmótica de esta solución vendrá determinada por el número total de todas las partículas disueltas. En otras palabras será igual a las presiones osmóticas

«parciales» de las sustancias disueltas (análogamente a la ley de Dalton para los gases). Esta circunstancia hay que tenerla en cuenta cuando la disolución se efectúa con disociación de moléculas (en los §§ 89—90 se hablará de este fenómeno). La presión osmótica de esta clase de soluciones no sólo depende de la cantidad total de la sustancia disuelta, sino también del grado de disociación de las moléculas.

La analogía entre la solución diluida y el gas perfecto no sólo se limita a estos casos, sino que se extiende a otros más. Así, la distribución de las moléculas del soluto según la altura, en un campo de gravitación, viene determinada por una fórmula análoga a la barométrica (§ 54). Este fenómeno se puede observar de manera palpable, si en vez de una solución corriente se utiliza una emulsión de cualquier sustancia, es decir, pequeñas partículas en suspensión en un líquido. Como la masa de estas partículas es mucho mayor que la de las moléculas individuales, la variación de su concentración con la altura, como se desprende de la fórmula barométrica, será más brusca y, por consiguiente, es más fácil de observar directamente.

En este caso, naturalmente, en la fórmula barométrica hay que colocar la masa  $m$  de la partícula de la emulsión, disminuida en la masa  $m_0$  del líquido desalojado por la partícula, según el principio de Arquímedes.

### § 81. Ley de Raoult

Se sabe que a una presión dada hay una temperatura determinada (temperatura de ebullición) a que el líquido se transforma en vapor. Supongamos que en el líquido se ha disuelto una sustancia cualquiera no volátil, es decir, una sustancia que no se transforma en vapor al evaporarse la solución (por ejemplo, la disolución del azúcar en agua). Resulta que el punto de ebullición de la solución se diferencia del punto de ebullición del solvente puro (a la misma presión). Basándonos en el principio de Le Chatelier-Braun es fácil deducir que el punto de ebullición de la solución se eleva. Veamos la solución de azúcar en agua cuando se halla en equilibrio con el vapor. Añadamos a la solución cierta cantidad de azúcar. La concentración de la solución aumenta y el sistema se desequilibra. En este caso deben surgir procesos que tiendan a debilitar la acción exterior, es decir, a disminuir la concentración; para ello, el punto de ebulli-



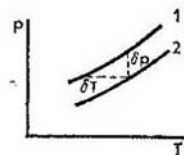


Fig. 5.

ción deberá elevarse de manera que parte del vapor se condense transformándose en agua.

En el diagrama  $p, T$ , la elevación del punto de ebullición de la solución se debe a que la curva de vaporización de la solución (curva 2 de la fig. 5) está un poco más a la derecha de la curva 1 del solvente puro. Pero en la figura se ve que la curva 2 está al mismo tiempo un poco más abajo que la 1. Esto significa que la tensión del vapor saturado del solvente sobre la solución es inferior a la del vapor del solvente puro (a la misma temperatura). El decremento  $\delta p$  de la presión del vapor saturado y el incremento  $\delta T$  de la temperatura de ebullición, al formar una solución, se representa en el diagrama mediante los segmentos vertical y horizontal, respectivamente, entre las dos curvas.

Estas variaciones se pueden calcular, si la solución es diluida cosa que consideraremos más abajo.

Volvamos a la representación, fig. 4, del equilibrio entre el agua pura y la solución separadas por una membrana semipermeable. Supongamos que toda la instalación se halla en un espacio cerrado lleno de vapor de agua saturado. Como la presión del gas en el campo de gravedad disminuye con la altura, la tensión del vapor sobre la solución será menor que sobre la superficie del agua pura en su recipiente, según lo dicho arriba. La diferencia de presiones  $\delta p$  será igual, naturalmente, al peso de la columna de vapor de altura  $h$ :

$$\delta p = \rho_v g h,$$

donde  $\rho_v$  es la densidad del vapor. Por otro lado, la altura  $h$  viene determinada por la presión osmótica  $p_{osm}$ : precisamente el peso de la columna de líquido equilibra la presión  $p_{osm}$ . Con la fórmula de la presión osmótica se obtiene la relación:

$$\rho_l g h = p_{osm} = \frac{nkT}{V_l}.$$

En este caso consideraremos que  $n$  es el número de moléculas de la sustancia disuelta en 1 g de líquido; de donde  $V_l$  será el volumen específico del líquido, es decir,  $V_l = 1/\rho_l$ . Hallando de esta fórmula que  $gh = nkT$  y colocando este valor en la expresión de  $\delta p$ , se obtiene que

$$\delta p = \rho_v n k T = \frac{nkT}{V_v}.$$

Por último, considerando que el vapor es un gas perfecto, se tiene que su volumen específico es  $V_v = = NkT/p$ , donde  $N$  es el número de moléculas en 1 g de vapor o, lo que es lo mismo, en 1 g de agua. Como resultado se obtiene que

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Esta es la fórmula buscada: la disminución relativa de la tensión del vapor es igual a la concentración molar (molaridad) de la solución, que es la relación entre el número de moléculas de la sustancia disuelta y el número de moléculas del solvente (o, lo que es lo mismo, la relación del número de moléculas — gramo de uno y otro). Este postulado se denomina *ley de Raoult*. Se ve que la variación de la tensión del vapor sobre la solución no depende de ninguna condición específica del solvente ni del soluto, sino que solamente se considera el número de sus moléculas.

Esta última propiedad no se toma en consideración al determinar la otra magnitud que nos interesa, el incremento de la temperatura del punto de ebullición  $\delta T$ . Este incremento se puede hallar fácilmente observando que las pequeñas magnitudes  $\delta p$  y  $\delta T$  se relacionan mediante la igualdad

$$\delta p = \frac{dp}{dT} \delta T.$$

Utilizando la ecuación de Clapeyron Clausius:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{RT^2}$$

(siendo  $q$  el calor de vaporización molecular; V. el § 68), se obtiene

$$\delta T = \frac{RT^2}{qp} \delta p.$$

Por último, colocando aquí los valores  $\delta p/p = n/N$ , hallamos definitivamente que

$$\delta T = \frac{RT^2 n}{qN}.$$

La disolución también influye en el punto de congelación del líquido. En la inmensa mayoría de los casos, la sustancia disuelta no pasa a la fase sólida, es decir, se congela solamente el solvente de la solución. De manera completamente análoga a como se

ha hecho con la ebullición, basándonos en el principio de Le Chatelier — Braun, es fácil convencerse de que la disolución hace descender el punto de congelación. También resulta que la fórmula cuantitativa para la magnitud  $\delta T$  de este decremento coincide con la fórmula arriba obtenida para la variación del punto de ebullición, teniendo en cuenta que en esta fórmula  $q$  será, en el caso considerado, el calor molecular de fusión del solvente.

Frecuentemente se utiliza el descenso del punto de congelación para determinar el peso molecular (*método crioscópico*). Disolviendo determinada cantidad, en peso, de la sustancia a estudiar, se determina el  $\delta T$ , después mediante la fórmula indicada se puede calcular el número de moléculas disueltas y, a continuación, el peso molecular. De manera análoga se puede determinar el peso molecular en función de la elevación de la temperatura de ebullición.

## § 82.

**Ebullición de una mezcla de líquidos**

Al hervir la mezcla de dos líquidos, se transforman en vapor, hablando en términos generales, los dos componentes de la mezcla; por consiguiente tenemos en equilibrio las fases líquida y gaseosa y cada una de ellas es una mezcla. Los fenómenos que se originan en este caso se representan de la manera más asequible en los diagramas de estado.

Uno de los ejes de coordenadas de estos diagramas representa los valores de la concentración  $c$  de la mezcla, y el otro, la temperatura  $T$  o la presión  $p$ . Para ser más concretos, hablaremos de diagramas de coordenadas  $c$ ,  $T$  referidos a determinado valor de la presión.

Hay diferentes tipos de diagramas de fases. Aquí se estudiarán solamente los que se refieren a las sustancias que se mezclan en cualesquiera proporciones en estado líquido.

Como ejemplo del primer tipo veamos la mezcla del oxígeno y nitrógeno líquidos (fig. 6). Una de las rectas verticales (ejes) del diagrama corresponde al oxígeno puro, y la otra, al nitrógeno puro; entre ellas se hallan todas las concentraciones intermedias. La región por encima de la curva superior corresponde a los estados de fase de elevadas temperaturas, es decir, a la mezcla gaseosa, y la región por debajo de la curva inferior, a los estados de la mezcla líquida. La región rayada entre ambas curvas corresponde al

equilibrio del líquido con el vapor, determinándose el estado del líquido y del vapor en equilibrio por los puntos de intersección de la horizontal trazada por el punto considerado con las curvas del diagrama. Por ejemplo, en el punto *a* se hallan en equilibrio el gas y el líquido; la composición del primero la determina la abscisa del punto *b*, y la del

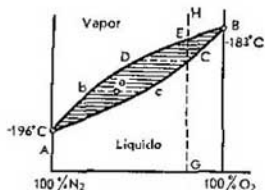


Fig. 6.

segundo, la del punto *c*, siendo las cantidades relativas del gas y del líquido inversamente proporcionales a los segmentos *ab* y *ac*. La curva superior (*ADB*) del diagrama se denomina *curva o línea de vapor*, y la inferior (*ACB*), *curva o línea de líquido*. En ruso el diagrama de fases de este tipo frecuentemente se denomina «cigarro puro».

Los puntos *A* y *B* representan los puntos de ebullición del nitrógeno y oxígeno puros. Sea una mezcla líquida de composición correspondiente a la vertical *GH* de la fig. 6. Al calentar la mezcla, el estado de la misma variará siguiendo la recta *GCEH*. Al alcanzar la temperatura correspondiente al punto *C* empezará la ebullición del líquido. No obstante, la composición del vapor desprendido será diferente de la del líquido: se desprenderá precisamente el vapor que a esta temperatura pueda hallarse en equilibrio con el líquido, es decir, el vapor de concentración determinada por el punto *D*. De esta manera tenemos que del líquido se desprende vapor con mayor contenido de nitrógeno. En correspondencia con ello, la composición del líquido se desplazará hacia donde aumente el contenido de oxígeno. Por consiguiente, con el calentamiento ulterior, el punto que representa la fase líquida se desplazará hacia arriba siguiendo la curva *CB*, mientras que el vapor que se desprende se representará por el punto que se desplaza hacia arriba siguiendo la curva *DB*.

Se ve que la ebullición de la mezcla se efectúa a temperatura variable, a diferencia de la ebullición del líquido puro. El momento en que termina la ebulli-

ción depende de las condiciones en que tiene lugar la misma. Si el vapor desprendido permanece en contacto con el líquido, la composición global del líquido con el vapor permanece siempre la misma. En otras palabras, el estado del sistema líquido + vapor vendrá representado en todo momento por los puntos de la recta  $GH$ . Del diagrama se deduce que la ebullición empezada en el punto  $C$  termina a la temperatura del punto  $E$  de intersección de la vertical  $GH$  con la curva superior.

Si la ebullición tiene lugar en un recipiente abierto y el vapor desprendido se barre continuamente, en equilibrio constante con el líquido se hallará solamente el vapor que acaba de desprenderse. La última porción de líquido que se evapora se transformará por completo en vapor, es decir, la última porción de vapor tendrá la misma composición que el líquido en

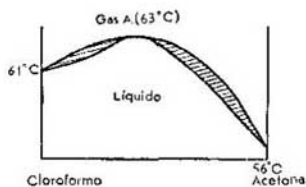


Fig. 7.

ebullición. Esto significa que la ebullición terminará en el punto en que la composición del líquido y del vapor sea la misma, es decir, en el punto  $B$  de ebullición del oxígeno puro.

Fenómenos completamente análogos tienen lugar al condensarse el vapor.

Otro tipo de diagrama de fases tiene, por ejemplo, la mezcla de cloroformo y acetona (fig. 7). Este se diferencia del anterior en que ambas curvas poseen un punto máximo  $A$  en el cual son tangentes entre sí. En este caso, la región entre las curvas también corresponde al equilibrio del líquido y del vapor, y las regiones de debajo y de encima de las curvas, a las fases líquida y gaseosa respectivamente.

La ebullición y la condensación transcurren análogamente al caso anterior. Así, por ejemplo, al hervir el líquido en un recipiente abierto, los puntos que representan el estado del líquido y del vapor se desplazarán hacia arriba siguiendo las dos curvas; pero el proceso no terminará, en este caso, en el punto de ebu-

lición de uno de los componentes puros, sino en el punto *A*, en que las curvas están en contacto. En este punto las composiciones del líquido y de su vapor son las mismas; por eso, la mezcla de composición correspondiente al punto *A* (denominada *mezcla azeotrópica*) hierve por completo a temperatura constante, como si fuese una sustancia pura. Por último, hay mezclas (por ejemplo, la de la acetona con el bisulfuro de carbono), cuyos diagramas de fases se diferencian del anterior en que las curvas no tienen un máximo, sino un mínimo (fig. 8).

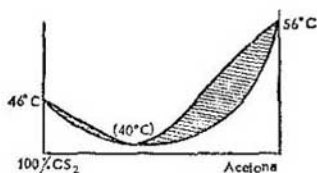


Fig. 8.

Los fenómenos descritos se utilizan ampliamente en la práctica para separar los componentes de distintas mezclas. En el tipo más simple, la idea del proceso denominado *destilación fraccionada* consiste en recoger y condensar las primeras porciones (fracciones) del vapor desprendido de la mezcla líquida destilando después otra vez la sustancia obtenida. Así, en la ebullición de la mezcla de alcohol y agua se forma vapor de mayor contenido de alcohol, que es muy volátil, que el contenido en el líquido. Condensando las primeras porciones de este vapor y sometiendo de nuevo a ebullición el líquido obtenido, se puede separar, cada vez con mayor grado de pureza, el alcohol del agua. En el caso del diagrama de fases del tipo representado en la fig. 6, repitiendo varias veces el proceso, en principio, se pueden separar por completo los componentes de la mezcla, mientras que en los casos de los diagramas tipo de las figs. 7 u 8 es imposible la separación completa. Se pueden separar solamente la mezcla azeotrópica y una u otra sustancia pura, según la composición de la mezcla primitiva. A este último caso pertenece la citada mezcla de agua y alcohol, la cual posee una mínima temperatura de ebullición cuando en la composición entre el 95,6% en peso de alcohol; siendo imposible la purificación ulterior del alcohol mediante la destilación fraccionada.

## § 83. Condensación inversa

La presencia de puntos críticos de las sustancias puras en la transición líquido — gas, acarrea que en las mezclas se produzcan también fenómenos críticos. Veamos solamente algunas peculiaridades de estos fenómenos, sin necesidad de estudiar todas las variantes posibles.

El diagrama de fases de la mezcla de oxígeno y nitrógeno representado en la fig. 6 corresponde a la presión de 1 atm. A mayores presiones, el diagrama conserva el mismo carácter sólo mientras no se alcance la presión crítica de uno de los componentes puros (en nuestro caso, la del nitrógeno, que es igual a 33,5 atm, ya que la del oxígeno es igual a 49,7 atm). Como

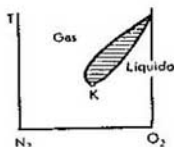


Fig. 9.

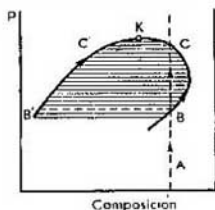


Fig. 10

en el nitrógeno puro, después de esto, es imposible la división en fases, estará claro que el «cigarro puro» del diagrama de fases de la mezcla deberá «separarse» del eje vertical adquiriendo el aspecto representado en la fig. 9. En este caso se ve que en el diagrama aparece un punto ( $K$ ), en el cual las dos fases existentes son idénticas: este punto se denomina punto crítico. En este punto, lo mismo que en las sustancias puras, se puede efectuar una transición continua entre el líquido y el gas, así que la diferencia entre estas fases es convencional.

La condensación de la mezcla gaseosa, habiendo en el diagrama un punto crítico, puede ir acompañada de fenómenos específicos. Ilustremos estos fenómenos en un diagrama de coordenadas  $p, c$  (referido a una temperatura dada), que corresponde en mayor grado a las condiciones reales, habituales, en que se observan.

En la fig. 10 se representa el sector de un diagrama de éstos cerca del punto crítico  $K$ . En este diagrama, a diferencia de los diagramas representados antes en

coordenadas  $c$ ,  $T$ , la fase gaseosa corresponde a la región de debajo de la zona rayada, región de bajas presiones, y no a la de arriba.

Examinemos la mezcla de composición correspondiente a la vertical  $AC$ . En la compresión isotérmica de la mezcla, en el momento en que se alcance el punto  $B$ , empezará la condensación formándose la fase líquida  $B'$ . Con el aumento de la presión, la cantidad de líquido al principio aumentará; pero después disminuirá y desaparecerá en absoluto al alcanzar el punto  $C$  (en este momento el líquido se representará por el punto  $C'$ ). Este fenómeno se denomina *condensación inversa*.

#### § 84. Solidificación de la mezcla de líquidos

Las fases sólido — líquido se pueden representar en diagramas de la misma manera que las fases líquido — gas. El eje de las abscisas representará de nuevo en tanto por ciento atómico los valores de la concentración de la mezcla, y el de ordenadas, la temperatura. Como antes, el diagrama se construirá para una presión determinada.

Si ambas sustancias se mezclan en proporciones cualesquiera, tanto en el estado líquido, como en el sólido, los diagramas tendrán un aspecto completamente análogo a los diagramas de fases líquido — gas

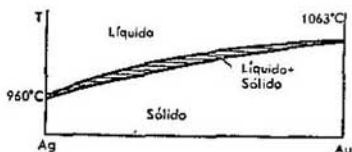


Fig. 11.

estudiados en el § 82. Así, el diagrama de fases de la aleación de plata y oro se representa en la fig. 11. La región de encima de las curvas corresponde a la mezcla líquida de ambos metales, y la de debajo de las curvas, a las aleaciones sólidas. El proceso de fusión de la aleación se produce de manera análoga al de ebullición de la mezcla líquida arriba descrito (V. el diagrama de la fig. 6).

A un tipo completamente distinto corresponde el diagrama de fases del sistema bismuto — cadmio representado en la fig. 12. Este sistema se caracteriza



en que los componentes no forman en absoluto cristales mixtos.

La región no rayada corresponde a las mezclas líquidas. Las demás regiones son de distintas fases. En la región I, las dos fases son los cristales de cadmio puro (representadas por el eje vertical de la izquierda) y la fase líquida (representada por la curva AO). Así, en un punto cualquiera *d* de esta región se hallan en equilibrio las fases representadas por los

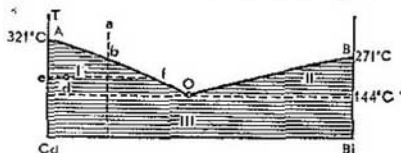


Fig. 12.

puntos de intersección de la recta horizontal *ef* con el eje de ordenadas (cadmio puro) y con la curva AO (mezcla líquida); las cantidades de estas fases serán inversamente proporcionales a las longitudes de los segmentos *de* y *df*. De manera análoga, en la región II, la fase sólida es el bismuto que se halla en equilibrio con la mezcla líquida, cuya composición viene determinada por la curva OB. Por último, en la región III hay una mezcla de cristales de cadmio y bismuto.

Los puntos A y B representan los puntos de fusión del cadmio y del bismuto puros, mientras que la curva AOB determina las temperaturas a que empieza la solidificación de las mezclas líquidas de ambos componentes.

Veamos, por ejemplo, el proceso de solidificación de una mezcla líquida de composición determinada por la vertical *ab*. La solidificación empezará a la temperatura del punto *b*, punto de intersección de esta vertical con la curva AO. En este caso, del líquido se desprenderán cristales de cadmio. Con el enfriamiento ulterior, la mezcla líquida se enriquecerá de bismuto y el punto que la representa se desplazará hacia abajo siguiendo la curva *BO* hasta llegar al punto O. Después, la temperatura permanecerá invariable hasta la completa solidificación del líquido. A la temperatura correspondiente al punto O, se desprenderán los cristales de cadmio que queda y de todo el bismuto que contiene.

El punto O se denomina *punto eutéctico*. Es el punto de equilibrio de tres fases: sólida de cadmio, sólida



Fig. 13.

de bismuto y líquida de la mezcla. La mezcla cristalina que se congela en el punto eutéctico, consta de cristales pequesísimos de ambos componentes (la denominada mezcla eutéctica). A la derecha del punto O, en la región III, en la mezcla eutéctica se encuentran diseminados los cristales de bismuto, que son de mayor tamaño, antes desprendidos, y a la izquierda, los de cadmio.

En la fig. 13, junto a la fig. 12, se representa el aspecto característico de una «curva de congelación», que representa la temperatura del sistema en función del tiempo al enfriar lentamente una mezcla líquida de determinada composición (en este caso, la correspondiente a la vertical *ab*). En el momento de alcanzar el punto *b*, en la curva de congelación hay un cambio de pendiente, ya que al comenzar la solidificación se desprende calor y la congelación se refrena algo. A la temperatura del punto eutéctico se produce una «parada térmica», segmento horizontal de la curva, en que la temperatura permanece invariable hasta

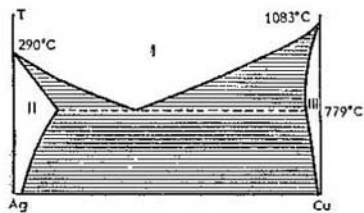


Fig. 14.

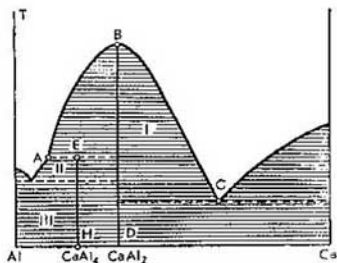


Fig. 15.

la completa solidificación de la aleación. En el análisis térmico, la información de estas curvas de enfriamiento son la base para construir los diagramas de fases.

El diagrama de fases del sistema plata — cobre representado en la fig. 14 se diferencia del anterior en que, en cada uno de los componentes sólidos, se puede disolver cierta cantidad del otro componente. En correspondencia con ello, en el diagrama hay tres regiones monofásicas: además de la región I de las mezclas líquidas, están las regiones II de las soluciones sólidas de Cu en Ag y III de las soluciones de Ag en Cu.

Por último, veamos el diagrama de fases del sistema aluminio-calcio (fig. 15). En este caso, aunque los dos componentes no forman soluciones sólidas, hay determinados compuestos químicos que los contienen. En otras palabras, hay cristales mixtos de determinadas composiciones de estos elementos. La vertical  $BD$  corresponde al compuesto  $\text{CaAl}_2$ . El punto  $B$  es el punto de fusión de este compuesto: en este punto, la curva  $ABC$  tiene el máximo. Otro compuesto, el  $\text{CaAl}_4$ , se descompone antes de empezar a fundirse. Por eso, la vertical  $EF$  correspondiente a este compuesto, no llega a la curva  $AB$  del líquido. Todas las regiones rayadas son bifásicas, en las cuales los puntos de intersección de la horizontal con las dos líneas más próximas del diagrama, determinan las fases en equilibrio. Así, en la región  $I$  se hallan en equilibrio el líquido y los cristales del compuesto  $\text{CaAl}_2$ ; en la  $II$ , el líquido y los cristales del  $\text{CaAl}_4$ ; en la  $III$ , los cristales  $\text{Al}$  y los cristales del  $\text{CaAl}_4$ , etc. Obsérvese que, en el análisis térmico, el estudio de los diagramas de fases ya es una fuente de información de los compuestos químicos sólidos formados por unas u otras sustancias. La existencia de un compuesto químico se revela en que en la curva de fusión aparece un máximo, como el punto  $B$  de la fig. 15, o una flexión, como en el punto  $A$ .

Los diagramas de fases de las distintas mezclas son muy variados. Los diagramas descritos aquí son de los más simples. No obstante, en estos ejemplos se ven los tipos y las propiedades características que se pueden averiguar en los diagramas más complejos.

## § 85.

## Regla de las fases

Para generalizar recordemos algunas de las propiedades del equilibrio de fases descritas en los dos últimos capítulos.

El estado térmico de un cuerpo homogéneo que conste de una sustancia, lo determinan dos magnitudes independientes: la temperatura  $T$  y la presión  $p$ . Si a este cuerpo le añadimos otra fase de la misma sustancia (sea, por ejemplo, hielo al agua), resulta que su coexistencia ya no es posible, a cualesquiera valores de  $p$  y  $T$ , sino solamente a una relación determinada entre estas magnitudes (representada por una curva en el diagrama  $p, T$ ). Se puede decir que en el equilibrio del agua con el hielo se impone cierta condición complementaria, con lo cual el número de

magnitudes independientes (variables), de dos ( $p$  y  $T$ ) se reduce a una ( $p$  o  $T$ ).

Tres fases de una misma sustancia, agua, hielo y vapor, pueden coexistir solamente a valores completamente determinados de  $p$  y  $T$ , en el punto de intersección de las curvas de equilibrio del agua con el hielo y del agua con el vapor. Se puede decir que, al añadir al agua una fase más, se le impone una condición complementaria, con lo cual el número de variables se reduce a cero.

De esto se deduce evidentemente que cuatro fases de una misma sustancia (digamos: agua, vapor y dos modificaciones alotrópicas de hielo) no pueden existir en equilibrio entre sí. Este equilibrio exigiría que se cumpliesen tres condiciones complementarias, lo cual no se puede conseguir con las dos variables  $p$  y  $T$  de que se dispone.

Veamos ahora un cuerpo compuesto de dos sustancias, por ejemplo, una solución líquida. Su estado lo determinarán tres variables independientes: la temperatura,  $T$ , la presión,  $p$ , y la concentración,  $c$ . Supongamos que esta solución se halla en equilibrio con el propio vapor, que consta de las dos mismas sustancias. Con ello se impone cierta condición complementaria y de las tres magnitudes que caracterizan el estado de la solución, solamente dos permanecen variables. Por eso, el equilibrio de la solución líquida y el vapor puede tener lugar, por ejemplo, a valores arbitrarios de la presión y de la temperatura; pero la concentración de la solución, y con ella la del vapor, debe tener un valor completamente determinado. Esto se ha visto en los diagramas de fases estudiados en este capítulo.

Si se le añade otra fase compuesta de las mismas sustancias, se le impondrá otra condición complementaria y quedará solamente una variable independiente. Así, por ejemplo, a la presión dada, las tres fases pueden coexistir solamente en un punto, es decir, a una temperatura y concentración determinadas. Este punto es el eutéctico de los diagramas de fases del § 84.

Por último, cuatro fases de dos componentes se pueden hallar en equilibrio solamente a determinados valores de todas las magnitudes: presión, temperatura y concentración; mientras que el equilibrio de cinco o más fases es absolutamente imposible.

Estas aseveraciones se generalizan fácilmente para el equilibrio de fases de un número cualquiera de componentes.

Sea  $n$  el número de componentes y  $r$ , el de fases coexistentes. Examinemos una de estas fases. La composición la expresarán los valores  $n - 1$  de la concentración, por ejemplo, las relaciones entre las cantidades de cada componente  $n - 1$  y de la componente  $n$ . Por eso el estado de la fase lo determinan solamente  $n + 1$  magnitudes:  $p$ ,  $T$  y  $n - 1$  concentraciones. Por otro lado, esta fase se halla en equilibrio con otras  $r - 1$  fases, lo cual impone  $r - 1$  condiciones complementarias a la ecuación de estado. El número de estas condiciones no debe ser superior al de variables, es decir,  $n + 1$  debe ser mayor o igual a  $r - 1$ , o sea,

$$n + 1 \geq r - 1. \text{ De donde}$$

$$r \leq n + 2.$$

De esta manera tenemos que en equilibrio mutuo no pueden existir más de  $n + 2$  fases de  $n$  componentes. Esto es la llamada *regla o ley de las fases* (de Gibbs). En la coexistencia del máximo número posible de fases ( $n + 2$ ), todas las magnitudes que caracterizan los estados de las mismas ( $p$ ,  $T$  y las concentraciones de todas las fases) deben tener valores completamente determinados. En el equilibrio de  $r$  fases se pueden tomar arbitrariamente los valores de  $(n + 1) - (r - 1) = n + 2 - r$  magnitudes.

## REACCIONES QUÍMICAS

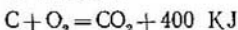
## § 86. Calor de reacción

Este capítulo está dedicado al estudio de las reacciones químicas desde el punto de vista de la Física. Se tienen en cuenta las propiedades inherentes a todas las reacciones, independientemente de la específica química de las sustancias en reacción.

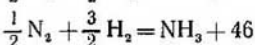
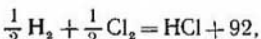
Toda reacción química va acompañada de absorción o desprendimiento de calor. En el primer caso la reacción se denomina *endotérmica*, y en el segundo, *exotérmica*. Está claro que si una reacción es exotérmica, la inversa será endotérmica, y viceversa.

El efecto térmico de la reacción, depende, generalmente, de las condiciones en que transcurre la reacción. Por eso, estrictamente hablando, habría que distinguir el efecto térmico de la reacción según transcurra a presión constante o a volumen constante. En realidad, esta diferencia es muy pequeña.

En la ecuación de reacción, el calor de la misma se escribe con signo positivo cuando se desprende calor, y con negativo, cuando se absorbe calor. Así, la ecuación



indica que en la combustión de un átomo-gramo de carbono (grafito) se desprenden 400 kilojulios. Dos ejemplos más:

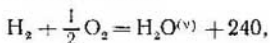


(aquí, como en todos los siguientes ejemplos, el calor viene expresado también en kilojulios por los moles que figuran en la reacción de las sustancias). En los ejemplos aducidos se ha supuesto que todas las sustancias, excepto el grafito, se hallan en estado gaseoso a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. Se debe indicar el estado de agregación de las sustancias en reacción, ya que el calor de reacción depende de este estado, pudiendo ser bastante considerable esta dependencia. Como ejemplo hallemos la

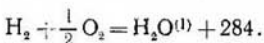
diferencia entre el calor de formación del agua líquida y del vapor a partir del oxígeno y del hidrógeno gaseosos. El calor de vaporización de una molécula-gramo de agua a 20°C es de 44 KJ es decir,



Colocando este valor en la ecuación de formación del vapor de agua



obtenemos la ecuación de formación del agua líquida



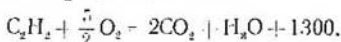
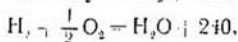
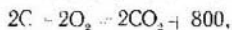
El calor de reacción, claro está, depende también de la temperatura a que transcurre la reacción. El cálculo de este calor correspondiente a una temperatura partiendo del correspondiente a otra temperatura es fácil de realizar, si se conocen las capacidades caloríficas de todas las sustancias que reaccionan, de manera parecida al cálculo que se ha hecho al pasar de un estado de agregación a otro. Para ello hay que calcular el calor necesario para elevar de una temperatura a otra todas las sustancias que participan en la reacción.

Si se producen varias reacciones consecutivas, del principio de conservación de la energía se deduce que el efecto calorífico (térmico) total de todas las reacciones será igual a la suma de los efectos caloríficos de cada una de las reacciones sucesivas. Es más, se puede afirmar que si se parte de determinadas sustancias y, a consecuencia de una serie de reacciones intermedias, se obtienen otras sustancias, el efecto calorífico neto o total no depende de las etapas intermedias de la reacción.

Mediante este principio o ley<sup>1)</sup>, en particular, se puede calcular el calor de las reacciones que en realidad podrían no producirse en general. Hallemos, por ejemplo, el calor de formación del gas acetileno directamente de los elementos carbono (grafito) e hidrógeno:  $2\text{C} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2$ . Esta reacción no puede efectuarse de esta manera directa, sino que se realiza por otros caminos; por lo tanto no se puede medir directamente su efecto calorífico. No obstante se puede cal-

<sup>1)</sup> En español se conoce por «Principio de los estados inicial y final (de Hess)» o «Ley de Hess» (N. del T.).

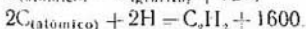
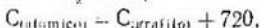
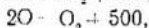
cular este calor partiendo de los calores de combustión del carbono, del oxígeno y del propio acetileno conocidos (medidos directamente):



Sumando las dos primeras ecuaciones y restando de esta suma la tercera, se obtiene



El calor de formación de un compuesto químico a partir de sus elementos depende también del estado en que se hallan. Para los físicos es de gran interés el calor de formación partiendo directamente de los átomos, y no de los elementos en su estado natural. Este calor determina la energía interna del compuesto como tal y no depende del estado de las sustancias iniciales. Veamos unos cuantos ejemplos:



El calor de formación de un compuesto, partiendo de los elementos, puede ser positivo o negativo. El calor de formación, a partir de los átomos, siempre es positivo, de lo contrario el compuesto químico sería inestable y no podría existir.

## § 87.

### Equilibrio químico

A medida que transcurre la reacción química, la cantidad de sustancias iniciales disminuye y se acumulan los productos de la reacción. Por fin, la reacción alcanza tal estado en que la cantidad de todas las sustancias no varía más. Este estado se denomina *equilibrio químico* y es uno de los casos del equilibrio térmico.

En el equilibrio químico, además de los productos formados a consecuencia de la reacción, aún queda cierta cantidad de sustancias primitivas. Es verdad que en muchos casos, esta cantidad resulta insignificante; pero ello, evidentemente, no descarta la cuestión en principio.



El establecimiento del equilibrio químico en el cual haya sustancias iniciales y finales, se debe a la siguiente causa. Sea, por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno gaseoso y el yodo gaseoso formando yoduro de hidrógeno:



Además de la formación del HI del  $\text{H}_2$  y del  $\text{I}_2$ , en la mezcla de estas tres sustancias se produce inevitablemente el proceso inverso de descomposición del HI en hidrógeno y yodo: al mismo tiempo que se produce la reacción directa se produce la inversa. A medida que aumenta la cantidad de HI y disminuyen las cantidades de  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ , la reacción directa, evidentemente, disminuirá de velocidad, y la inversa, se acelerará. Por último llegará el momento en que las velocidades de las dos reacciones se igualen: se formarán tantas moléculas nuevas de HI, como se descompondrán durante el mismo tiempo; en adelante ya no variará la cantidad de las sustancias. De esta manera, y desde el punto de vista molecular, el equilibrio químico (lo mismo que, a propósito sea dicho, otras clases de equilibrios térmicos) es de carácter móvil: en realidad, la reacción no cesa, pero las reacciones directa e inversa transcurren a velocidades que se compensan entre sí.

Está claro que, si en el ejemplo aducido, la reacción hubiese empezado con la mezcla de hidrógeno y yodo, las cantidades de las tres sustancias en estado de equilibrio serían las mismas que si la reacción hubiera empezado con la descomposición del HI puro. El estado de equilibrio químico no depende de la dirección de la reacción con que se haya conseguido. Es más, el equilibrio químico tampoco depende ni de las condiciones en que transcurre la reacción, ni de las etapas intermedias por las que transcurre. La posición de equilibrio depende solamente del estado en que se halla la sustancia en el mismo equilibrio, es decir, de la temperatura y de la presión de la mezcla en equilibrio.

Con la variación de la temperatura, la posición del equilibrio químico se desplaza. La dirección de este desplazamiento está estrechamente relacionada con el efecto calorífico de la reacción, cosa fácil de comprobar mediante el principio de Le Chatelier-Braun. Sea una reacción exotérmica cualquiera, por ejemplo, la formación de amoníaco partiendo del nitrógeno y del hidrógeno ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ). Su-

pongamos que la reacción ha alcanzado ya el estado de equilibrio y que se caliente la mezcla en equilibrio. En este caso, en la mezcla deberán empezar ciertos procesos que conduzcan a su enfriamiento, es decir, cierta cantidad de amoníaco deberá descomponerse y, como consecuencia de ello, habrá absorción de calor. Esto significa que el equilibrio químico se desplaza hacia donde disminuya la cantidad de amoníaco. De esta manera, el efecto calorífico de las reacciones exotérmicas disminuye al elevar la temperatura, mientras que en las reacciones endotérmicas, al elevar la temperatura aumenta el efecto calorífico. De manera análoga, la dependencia de la posición de equilibrio respecto de la presión está relacionada con la variación del volumen que acompaña a la reacción (que transcurre a presión constante). El aumento de la presión acarrea una disminución del efecto calorífico de las reacciones relacionadas con el aumento de volumen de la mezcla que reacciona, y eleva el efecto calorífico de las reacciones relacionadas con la disminución del volumen. Este último caso tiene lugar, por ejemplo, en la reacción en que se forma amoníaco gaseoso: ya que el número de moléculas  $\text{NH}_3$  que se forman es menor que el de moléculas  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  que intervienen en la reacción, el volumen de la mezcla gaseosa de la reacción disminuye.

### § 88. Ley de acción de masas

Pasemos ahora a expresar cuantitativamente el concepto de equilibrio químico. Veamos primeramente la reacción química en una mezcla gaseosa donde todas las sustancias que intervienen en la reacción se hallan en estado gaseoso.

Como ejemplo recurramos de nuevo a la reacción de formación del HI. La reacción entre el hidrógeno y el yodo puede producirse al chocar entre sí las moléculas de  $\text{H}_2$  y de  $\text{I}_2$ . Por consiguiente, la velocidad de la reacción de formación del HI (es decir, la cantidad de moléculas HI que se forman por segundo) será proporcional al número de colisiones. A su vez, este número será proporcional a las densidades del hidrógeno y del yodo de la mezcla, es decir, a las cantidades de las moléculas por  $\text{cm}^3$ . Mientras que la densidad del gas será proporcional a la presión del mismo. Por eso, la velocidad de la reacción de formación del HI será proporcional a la presión parcial

de estos gases en la mezcla, es decir, será igual a

$$k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}$$

donde el coeficiente  $k_1$  ya sólo depende de la temperatura. De manera análoga, la velocidad de reacción de descomposición del HI es proporcional al número de colisiones de las moléculas de HI entre sí y, por consiguiente, proporcional al cuadrado de la presión parcial del HI de la mezcla:

$$k_2 p_{\text{HI}}^2.$$

En equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales:

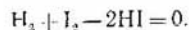
$$k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2} = k_2 p_{\text{HI}}^2.$$

Designando  $k_2/k_1$  por  $k(T)$ , es decir,  $k_2/k_1 = K(T)$ , se obtiene:

$$\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} = K(T).$$

Esta ecuación relaciona entre sí las presiones parciales de los tres gases en equilibrio. La magnitud  $K(T)$  se denomina *constante de equilibrio* de la reacción considerada. Esta constante no depende de la cantidad de sustancias que reaccionan. La relación expresada por esta fórmula se denomina *ley de acción de (las) masas* o simplemente *ley de masas*.

De manera completamente análoga se puede escribir esta ley para otra reacción cualquiera entre gases. En la forma general puede escribirse de la siguiente manera: en la ecuación química de la reacción, convencionalmente, se pueden trasladar todos los términos a un lado, por ejemplo,



En el caso general, cualquier reacción puede escribirse así:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots = 0,$$

donde  $A_1, A_2, \dots$  son los símbolos químicos de las sustancias que reaccionan, y  $v_1, v_2, \dots$ , números enteros positivos o negativos (así, en el ejemplo considerado  $v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} = 1, v_{\text{HI}} = -2$ ). En este caso, la ley de acción de masas se escribirá así:

$$p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots = K(T),$$

donde  $p_1, p_2, \dots$  son las presiones parciales de los distintos gases.

Frecuentemente es más cómodo utilizar las concentraciones de las sustancias de la mezcla, que las presiones parciales. Definamos la concentración de la sustancia  $i$  como la relación  $c_i = N_i/N$  del número de sus moléculas,  $N_i$ , con respecto al número total de moléculas de la mezcla,  $N$ , o, lo que es lo mismo, la relación entre el número de sus moles y el número total de moles. Como la presión total de una mezcla gaseosa es  $p = NkT/V$  (donde  $V$  es el volumen de la mezcla), y la presión parcial es  $p_i = N_i kT/V$ , tendremos que

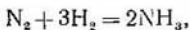
$$p_i = c_i p.$$

Colocando estos valores en la ecuación que expresa la ley de acción de masas, la representaremos de la siguiente manera:

$$c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots = K(T) p^{-v_1 - v_2 + \dots},$$

en la cual se expresa la relación entre sí de las concentraciones de todas las sustancias en equilibrio. En esta ecuación, la magnitud de la derecha también se denomina constante de equilibrio; pero en este caso, no sólo puede depender de la temperatura, sino también de la presión. Esta dependencia respecto de la presión dejará de existir solamente si la suma  $v_1 + v_2 + \dots = 0$ , es decir, si la reacción no varía el número de moléculas (como, por ejemplo, en la reacción  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ ).

Sin embargo, para la reacción, por ejemplo, de formación del amoníaco,



tenemos que

$$\frac{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3}{c_{\text{NH}_3}^2} = \frac{K(T)}{p^2}.$$

Al aumentar la presión, disminuye la parte de la derecha de esta igualdad y, por consiguiente, deberá disminuir también la parte de la izquierda. En otras palabras, disminuyen las concentraciones de equilibrio de las sustancias iniciales y aumenta la concentración del amoníaco, en correspondencia con lo arriba hallado basándonos en el principio de Le Chatelier-Braun. Vemos también que el efecto calorífico de esta reacción debe disminuir con el aumento de la tempe-

ratura. Ahora podemos decir que, en este caso, con el aumento de la temperatura aumenta la constante de equilibrio  $K(T)$ .

Con respecto a la deducción arriba expuesta de la ley de acción de masas, hay que hacer la siguiente observación. En los razonamientos se ha supuesto que las reacciones han transcurrido como indican las ecuaciones químicas. En el caso de la reacción de formación del HI, realmente ha sido así, pero en la mayoría de los casos la reacción no transcurre como sería de esperar según la ecuación correspondiente (la formación de las moléculas del amoníaco, por ejemplo, no se produce mediante el choque de la molécula del  $N_2$  con tres moléculas del  $H_2$ ). Representando la reacción mediante una ecuación, generalmente se expresa un resumen total de una serie de etapas intermedias, en cuyo resumen se tienen en cuenta solamente las sustancias iniciales y finales (de ello se hablará más abajo en este mismo capítulo). Las propiedades del equilibrio químico y la ley de acción de masas, no obstante, no dependen del verdadero mecanismo de la reacción.

Como ilustración de la aplicación de la ley de acción de masas analicemos hasta el fin el simple ejemplo de la reacción de disociación del hidrógeno:



y determinemos el grado de disociación alcanzado en equilibrio. Sea  $A$  el número total de átomos de hidrógeno (tanto en forma de  $H$  como en forma de  $H_2$ ). El grado de disociación  $x$  se puede definir como la relación entre el número de partículas de hidrógeno atómico  $N_H$  y el total de átomos  $A$ . Entonces,

$$N_{H_2} = Ax, \quad N_H = \frac{A(1-x)}{2}, \quad N = N_{H_2} + N_H = \frac{A(1+x)}{2}.$$

Expresando las concentraciones  $c_H$  y  $c_{H_2}$ , mediante estas magnitudes y colocando los valores encontrados en la ecuación de la ley de acción de masas, se obtiene

$$\frac{c_{H_2}}{c_H^2} = \frac{1-x^2}{4x^2} = pK.$$

De donde

$$x = \frac{1}{\sqrt{1+4pK}},$$

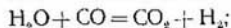
con lo cual se determina, en particular, la dependencia del grado de disociación respecto de la presión. Si en una mezcla gaseosa pueden producirse varias reacciones diferentes, la ley de acción de masas hay que aplicarla a cada reacción por separado. Así por ejemplo, en una mezcla de gases  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ , pueden efectuarse las reacciones

$$2H_2O = 2H_2 + O_2, \quad 2CO + O_2 = 2CO_2.$$

Para estas reacciones tenemos

$$\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 p_{O_2}} = K_1, \quad \frac{p_{CO}^2 p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = K_2,$$

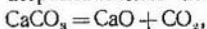
y el estado de equilibrio químico se determina resolviendo conjuntamente estas dos ecuaciones. Obsérvese que en la mezcla considerada pueden tener lugar otras reacciones, por ejemplo,



no obstante, esta reacción puede no tenerse en cuenta, ya que se reduce, a la suma de las dos reacciones arriba indicadas, y la ley de acción de masas aplicada a esta reacción nos daría una ecuación que sería simplemente el producto de las dos ecuaciones anteriores.

Sea ahora una reacción en que participe, además de gases, un sólido. La reacción entre un sólido y la molécula de un gas puede tener lugar al chocar ésta con la superficie del sólido. Veamos la reacción que se produce en  $1 \text{ cm}^2$  de superficie. El número de colisiones de las moléculas del gas con esta superficie dependerá, naturalmente, sólo de la densidad del gas y no de la cantidad de sólido. En correspondencia con ello, la velocidad de reacción por  $1 \text{ cm}^2$  de superficie del sólido será proporcional solamente a las presiones parciales de los gases y no dependerá de la cantidad del sólido. De esto se deduce claramente que la ley de acción de masas es justa también para las reacciones en que intervienen sólidos, con la diferencia de que en la ecuación hay que incluir solamente la concentración de los gases, sin tener en cuenta en absoluto la cantidad de las sustancias sólidas. Las propiedades de estos últimos influyen solamente en la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura.

Así, en la reacción de disociación de la calcita con desprendimiento de anhídrido carbónico



solamente  $\text{CO}_2$  es gas (el óxido de calcio,  $\text{CaO}$ , permanece en estado sólido). Por eso, la ley de acción de masas nos da simplemente

$$p_{\text{CO}_2} = K(T).$$

Esto indica que en el equilibrio, a la temperatura considerada, sobre la calcita debe haber anhídrido carbónico con determinada presión parcial. Llama la atención la semejanza de este fenómeno con el de evaporación: en la evaporación también hay gas sobre la superficie del cuerpo, y la presión del gas depende solamente de la temperatura, y no de la cantidad de uno o de otro.

La ley de acción de masas se cumple también en las reacciones entre sustancias en una solución, si ésta es diluida. Aquí aparece de nuevo la analogía entre las propiedades de los gases y las de las soluciones diluidas, cosa que ya se ha observado en el § 80. La deducción de la ley de acción de masas para las reacciones gaseosas se basa en el cálculo del número de colisiones entre las moléculas. Este cálculo también se puede hacer en el caso de la reacción en una solución; la circunstancia de que las moléculas que reaccionan se hallen en determinado medio (solvente) y no en el vacío, influye solamente en la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura y de la presión. Por eso, en la ecuación de la ley de acción de masas,

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots = K(p, T),$$

seguirá siendo desconocida la dependencia de  $K$ , tanto respecto de la temperatura, como respecto de la presión. Las concentraciones  $c_1, c_2, \dots$  de esta ecuación se determinarán, en este caso, como las cantidades de sustancias disueltas correspondientes a determinada cantidad del solvente o por unidad de volumen del mismo.

La correspondiente fórmula análoga será justa también para las reacciones en que, además de las sustancias solutas, tome parte el propio solvente, como, por ejemplo, en la reacción de la hidrólisis del azúcar de caña:

azúcar de caña +  $\text{H}_2\text{O}$  = glucosa + fructosa, que se produce al disolver azúcar en agua. Como la cantidad de moléculas de agua es muchísimo mayor que la de azúcar (se supone que la solución es diluida), la concentración de agua prácticamente no varía en la reacción. Por eso, en la expresión de la ley de acción

de masas hay que introducir solamente la concentración de las sustancias solutas:

$$\frac{[\text{azúcar de caña}]}{[\text{glucosa}][\text{fructosa}]} = K(T, p),$$

donde en los corchetes se expresan las concentraciones molares o molaridades, es decir, el número de moles de la sustancia dada en un litro de agua.

## § 89.

## Electrólitos fuertes

Una serie de sustancias, al disolverlas lo hacen en forma de partes cargadas de moléculas, iones, denominándose *cationes* los iones positivos, y *aniones*, los negativos. Estas sustancias se denominan *electrólitos fuertes* o *densos*. De la sustancia disuelta en forma de iones se dice que se *disocia* al disolverse y el propio fenómeno se denomina *disociación electrolítica*.

Al disolverse en el agua, casi todas las sales, ciertos ácidos (por ejemplo, los ácidos HCl, HBr, HI y HNO<sub>3</sub>) y algunas bases (NaOH, KOH) son electrólitos fuertes. En las sales, el catión es el metal y el anión, el radical ácido (por ejemplo, NaCl → Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>). Los ácidos se disocian en el catión H<sup>+</sup> y anión, radical ácido (HNO<sub>3</sub> → H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); por fin, los álcalis, en catión metálico y anión OH<sup>-</sup>, denominado *hidroxilo* u *oxhidrilo* (NaOH → Na<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>). El fenómeno de disociación electrolítica se observa también en otros disolventes; no obstante, en las soluciones acuosas se revela precisamente con mayor intensidad.

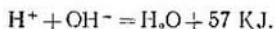
Si en el agua se disuelven al mismo tiempo dos electrólitos fuertes, por ejemplo, NaCl y KBr, no tiene sentido hablar de una solución de NaCl y KBr. En realidad hay solamente iones independientes K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>. Por eso, la misma solución se podría llamar con igual derecho solución de NaBr y de KCl, mejor dicho, estas dos aseveraciones carecen de sentido.

En las reacciones entre electrólitos fuertes de una solución, como no hay moléculas enteras, intervienen en realidad solamente iones, y no todos. Por eso, el calor de reacción entre los electrólitos fuertes depende sólo de los iones que intervienen directamente en la reacción, y no de los demás iones que pueda haber en la solución (claro está, si la solución es diluida). Sea, por ejemplo, la reacción de neutralización de ácidos

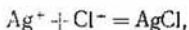


fuertes con álcalis. Sería incorrecto escribir, por ejemplo, la reacción de neutralización de NaOH con HCl así:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

En realidad reaccionan solamente iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  formando agua:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Evidentemente, esta reacción será igual para todos los ácidos y álcalis fuertes, independientemente de la naturaleza del metal y del radical ácido. Por eso, el calor de esta reacción será también igual en la neutralización de un ácido fuerte cualquiera por un álcali fuerte. Este calor, referido a un mol de ácido y a un mol de álcali, es igual a 57 KJ:



Veamos la solución saturada de un electrólito fuerte cualquiera de poca solubilidad, por ejemplo, la solución saturada de AgCl en agua. Por definición de saturación, esta solución se halla en equilibrio con el AgCl sólido. Este equilibrio se puede considerar como equilibrio químico de la reacción



donde  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se hallan en disolución, y AgCl, en estado sólido: a la solución pasarán por segundo tantas moléculas de AgCl, como se precipitarán de la misma al unirse los iones. Como, por otro lado, la solución es diluida, debido a que la solubilidad del AgCl es pequeña, se puede aplicar la ley de acción de masas. Recordando que en este caso hay que tomar en consideración solamente la concentración de las sustancias disueltas, se halla que

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K,$$

donde los corchetes indican que se toman las concentraciones molares (número de moles por litro de agua). La constante  $K$  (que, evidentemente, es una función de la temperatura) se denomina *producto de solubilidad* para el electrólito considerado. Así, para el AgCl a la temperatura ambiente,  $K = 1 \cdot 10^{-10}$  (mol/l)<sup>2</sup> para el  $\text{CaCO}_3$ ,  $K = 1 \cdot 10^{-8}$  (mol/l)<sup>2</sup>.

De esta manera, el producto de las concentraciones de aniones y cationes de una solución saturada de un electrólito fuerte de poca solubilidad es una magnitud constante. Si en el agua, excepto el AgCl, no se han disuelto otras sales que contengan iones Ag y Cl, las concentraciones  $[\text{Ag}^+]$  y  $[\text{Cl}^-]$  coincidirán con la

solubilidad  $c_0$  del cloruro de plata. De esto se desprende que

$$K = c_0^2.$$

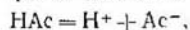
Añadamos ahora a la solución saturada de AgCl cierta cantidad de una sal cualquiera (muy soluble) del ácido clorhídrico, por ejemplo, NaCl. En este caso, parte del AgCl se desprenderá de la solución en forma de precipitación sólida. Efectivamente, al añadir NaCl, aumenta la concentración de iones  $\text{Cl}^-$ , mientras que la concentración de  $\text{Ag}^+$  sigue siendo la misma; por eso, parte del AgCl debe desprenderse para que el producto  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  permanezca invariable.

## § 90. Electrólitos débiles

Hay sustancias que al disolverse se disocian en parte solamente; por consiguiente, en la solución habrá, además de iones, moléculas neutras. Estas sustancias se denominan *electrólitos débiles*, a diferencia de los fuertes arriba indicados.

En el agua, son electrólitos débiles la mayoría de los ácidos y bases, y ciertas sales (por ejemplo, el  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ ).

A las soluciones diluidas de electrólitos débiles se puede aplicar la ley de acción de masas. Veamos, por ejemplo, la solución de ácido acético ( $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ ), que se disocia en el agua según la ecuación



donde Ac indica el radical ácido  $\text{CH}_3\cdot\text{COO}$ . La disociación se produce hasta establecerse el equilibrio, en el cual la concentración de iones se determina mediante la ecuación

$$\frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = K.$$

La constante  $K$  se denomina *constante de ionización* (o *de disociación*). Para el ácido acético, por ejemplo, a la temperatura ambiente es  $K=2 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

La reacción de disociación es endotérmica, es decir, en ella se absorbe calor. Como en todas las reacciones endotérmicas, al elevar la temperatura aumenta el efecto calorífico, es decir, aumenta la constante de ionización.

La constante de ionización no depende de la cantidad de electrólito disuelto (siempre que la solución siga

siendo diluida) y es su característica fundamental, mientras que el *grado de ionización* o de *disociación*, es decir, la relación entre el número de moléculas disociadas y el número de moléculas del electrólito, depende de la concentración de la solución.

Supongamos que se han disuelto en total  $c$  moles de electrólito en un litro de agua. Designemos por  $\alpha$  el grado de ionización. Entonces, el número de moles disociados es  $\alpha c$ . Si la molécula del electrólito se disocia en un anión y un catión (como en el ejemplo estudiado del ácido acético), la concentración de unos y otros será  $\alpha c$ . Sin embargo, la concentración de las moléculas no disociadas será  $c(1 - \alpha)$ . La ley de acción de masas dará, por consiguiente,

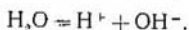
$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K.$$

De aquí se halla el grado de ionización en función de la concentración de la solución:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c} = \frac{2K}{K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}.$$

De esta fórmula se ve que al disminuir la concentración,  $c$ , aumenta el grado de ionización tendiendo a la unidad en la disolución infinita, es decir, cuando  $c \rightarrow 0$ . De esta manera tenemos que cuanto más diluida sea la solución, más ionizado estará el electrólito. Esto es una consecuencia natural, puesto que la disociación de la molécula se produce bajo la influencia de las moléculas de agua, que hay en todas partes, y para la recombinación deben hallarse juntos dos iones diferentes, lo cual ocurrirá con tanta menos frecuencia, cuanto más diluida sea la solución.

La propia agua es también un electrólito muy débil. Una parte (muy insignificante) de sus moléculas está disociada según la ecuación



Como el  $\text{H}_2\text{O}$  es al mismo tiempo el disolvente con respecto a los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , en la fórmula de la ley de acción de masas, como se sabe, hay que escribir sólo las concentraciones de estos iones:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K.$$

Para el agua pura a 25 °C,

$$K = 10^{-14} (\text{mol/l})^2.$$

Como en el agua pura las concentraciones de iones  $H^+$  y  $OH^-$ , evidentemente, son las mismas, tendremos que cada una de estas concentraciones será igual a  $10^{-7}$ . De esta manera, en un litro de agua hay solamente  $10^{-7}$  moles de iones  $H^+$ , y otros tantos de  $OH^-$ ; por consiguiente, un mol de agua (18 g) estará disociado en 10 millones de litros.

El logaritmo vulgar de la concentración de iones  $H^+$  con signo contrario se designa mediante las letras pH y se denomina *índice de hidrógeno* o *de acidez*, *exponente de hidrógeno* o *valor pH*:

$$pH = -\lg_{10} [H^+].$$

Para el agua pura a  $25^\circ C$ ,  $pH=7,0$  (a  $0^\circ C$ ,  $pH=7,5$ ; a  $60^\circ C$ ,  $pH=6,5$ ).

Al disolver ácidos, se separan de éstos iones  $H^+$ ; pero el producto de las concentraciones  $[H^+][OH^-]$  debe permanecer invariable, igual a  $10^{-14}$ . Por eso, parte de los iones  $OH^-$  debe unirse con iones  $H^+$  formando moléculas neutras de agua. Como resultado de ello, la concentración de  $[H^+]$  resultará mayor que en el agua pura (que era de  $10^{-7}$ ). Dicho de otra manera, el índice de hidrógeno, pH, de una solución ácida es menor que 7. De manera análoga, en las soluciones de álcalis (que disocian iones  $OH^-$ ), el pH es mayor que 7. El índice de hidrógeno de una solución es, de esta manera, una medida cuantitativa de la acidez o de la alcalinidad o basicidad.

Propiedades interesantes poseen las soluciones con un ácido débil cualquiera (por ejemplo, el ácido acético, HAc) y una sal suya, que es un electrólito muy fuerte, por ejemplo, el acetato sódico, NaAc). La sal completamente disociada crea en la solución una considerable cantidad de iones  $Ac^-$ . Basándose en la ecuación de disociación del ácido,

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K,$$

se deduce que la excedencia de iones  $Ac^-$  en la solución exige una disminución del número de iones  $H^+$ , es decir, conduce a una amortiguación de la disociación del ácido. Por eso, la concentración  $[HAc]$  de las moléculas no disociadas del ácido coincide prácticamente con su concentración total (que se designa con el símbolo  $c_a$ ). Sin embargo, la concentración de iones  $Ac^-$ , cedidos casi por completo por la sal, prácticamente coincide con la concentración de ésta (que se designa con el símbolo  $c_s$ ). De esta manera tenemos que

$[H^+] = Kc_a/c_s$  y el índice de hidrógeno de la solución es

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg K + \lg \frac{c_s}{c_a}.$$

Este índice resulta que depende sólo de la relación de concentraciones de la sal y del ácido. Por eso, la dilución de la solución o el añadirle pequeñas cantidades de otros ácidos o álcalis cualesquiera, no varía prácticamente el pH de la solución. Esta propiedad de la solución de conservar el índice de hidrógeno se denomina *acción amortiguadora* (o reguladora) o *efecto de tampón*.

## § 91.

## Energía de activación

Hasta ahora se ha estudiado solamente el estado de equilibrio químico dejando a un lado la cuestión del proceso y de la velocidad a que se efectúan las reacciones. El cálculo de las colisiones de las moléculas del § 88 perseguía solamente el fin de deducir las condiciones de equilibrio y, como se ha indicado, no es preciso que responda al verdadero proceso de la reacción. Ahora estudiaremos la velocidad a que transcurre la reacción. Unas moléculas pueden reaccionar entre sí al chocar; no obstante, no todas las colisiones, ni muchos menos, provocan reacciones. Al contrario, generalmente, sólo una parte insignificante de todas las colisiones va acompañada de reacción entre las moléculas.

Esto se explica de la siguiente manera.

En la reacción se produce determinada reagrupación de los átomos de las moléculas que chocan. Para mayor claridad supongamos que la reacción consiste en el paso de un átomo de una molécula (A) a otra (B). La energía potencial de este átomo dependerá de la situación con respecto a las dos moléculas. Esquemáticamente, el desarrollo de esta energía como función de cierta coordenada,  $x$ , a lo largo del «camino de transición» del átomo, se puede representar mediante una curva semejante a la de la fig. 1. Se sobrentiende que esta curva es muy convencional, ya que, en realidad, la energía potencial depende de muchos parámetros (coordenadas), y no sólo de uno. Lo importante no es el proceso exacto de transición de la energía potencial, sino solamente la circunstancia de que esta energía posee dos mínimos, correspondientes a las posiciones del átomo en una u otra molécula. Estas dos

posiciones están separadas por una barrera de potencial.

La reacción química puede tener lugar solamente en el caso de que el átomo que debe pasar de una molécula que choca, a la otra, posea energía suficiente para poder vencer la barrera. Sin embargo, en la mayoría de las moléculas, este átomo posee una energía igual o muy próxima al mínimo correspondiente. Por eso la molécula puede entrar en reacción (en la transición  $A \rightarrow B$ ) solamente si posee un excedente de energía

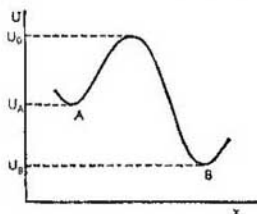


Fig. 1.

igual a  $U_0 - U_A$  (V. la fig. 1). La relación entre el número de estas moléculas del gas y el número de moléculas que no poseen esta energía, es igual a la relación de los factores de Boltzmann (V. el § 55):

$$e^{-U_0/kT} : e^{-U_A/kT} = e^{-(U_0 - U_A)/kT}.$$

La energía  $U_0 - U_A$  se denomina *energía de activación* de la reacción considerada. Generalmente esta energía se refiere a un mol de la sustancia multiplicando  $U_0 - U_A$  por el número de Avogadro:  $N_0(U_0 - U_A) = E$ . Así tenemos que el número de moléculas capaces de entrar en reacción y, por consiguiente, la velocidad de reacción, son proporcionales al *factor de activación*  $e^{-E/RT}$ .

Este es el principal factor de dependencia de la velocidad respecto de la temperatura. Se ve que la velocidad de la reacción aumenta rápidamente con la temperatura.

Si designamos la velocidad de reacción por  $v$ , de lo dicho tendremos que

$$\ln v = \text{const} - \frac{E}{RT},$$

es decir, el logaritmo de la velocidad de reacción en función de  $1/T$  se representa mediante una recta. El

ángulo de inclinación de esta recta determina la energía de activación,  $E$ .

Las energías de activación de distintos procesos moleculares pueden ser las más diversas. Para la mayoría de las reacciones observadas, los valores de estas energías están entre 10 y 150 KJ.

Al variar muy poco la temperatura desde cierto valor  $T$  hasta el  $T+\Delta T$ , la variación de la velocidad de reacción se determinará mediante la fórmula

$$\ln v_2 - \ln v_1 = \ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E}{R(T+\Delta T)} + \frac{E}{RT} \approx \frac{E}{RT^2} \Delta T.$$

Así, para  $E=80$  KJ,  $T=300^\circ$  K,  $\Delta T=10^\circ$  se obtiene que  $v_2/v_1 \approx 3$ . Este aumento de velocidad es característico. Para las más distintas reacciones en gases y en soluciones resulta que un aumento de temperatura de  $10^\circ$  (en la región de temperaturas donde la reacción se produce a notable velocidad) eleva la velocidad de reacción en 2—4 veces.

El alto grado de dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura se puede apreciar en el ejemplo de la reacción  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ , cuya energía de activación es de 185 KJ. Incluso a la temperatura de  $200^\circ$  C, prácticamente no se produce reacción alguna: una cantidad perceptible de HI se disociaría solamente en centenares de años, mientras que a la temperatura de  $500^\circ$  C, la reacción se produce en segundos. Pero incluso a esta elevada temperatura, sólo aproximadamente una colisión de moléculas de HI, de unas  $10^{12}$  colisiones, produce su disociación.

La necesidad de poseer las moléculas una energía bastante elevada es la causa principal de la pequeña efectividad de la reacción de las colisiones. En este caso es muy importante que la energía excedente necesaria esté concentrada en determinados átomos o grupos de átomos de la molécula. Esta circunstancia también desempeña cierta función en la determinación de la velocidad de reacción. En las reacciones con participación de moléculas complejas, el factor geométrico también tiene importancia: en las colisiones hace falta que las moléculas se encuentren con las partes capaces de reaccionar.

Volvamos al esquema de la fig. 1. La diferencia  $U_A - U_B$  corresponde a la de las energías internas de las moléculas  $A$  y  $B$ , es decir, al calor de reacción desprendido en la reacción exotérmica  $A \rightarrow B$ , o absorbido en la reacción inversa, endotérmica,  $B \rightarrow A$ .

Esta diferencia no tiene relación directa con la altura de la barrera de potencial, es decir, no hay relación directa entre el calor de reacción y la energía de activación. Pero existe determinada relación entre la diferencia de energías de activación de las reacciones directa e inversa y el calor de reacción. Como se ve en el dibujo, las energías de activación  $A \rightarrow B$  y  $B \rightarrow A$  vienen expresadas por las magnitudes  $U_0 - U_A$  y  $U_0 - U_B$ , y su diferencia coincide con el calor de reacción:

$$(U_0 - U_B) - (U_0 - U_A) = U_A - U_B.$$

Como ya se ha indicado en el § 88, las reacciones no transcurren generalmente como correspondería a la ecuación química resultante de la suma. En realidad, la mayoría de las reacciones químicas tiene un mecanismo más o menos complejo y consta de distintos procesos elementales, eslabones intermedios de la reacción que frecuentemente son difíciles de determinar. Como si la reacción eligiese por dónde puede ir con mayor rapidez. Es natural que las etapas intermedias de la reacción deben poseer, en lo posible, inferiores energías de activación: este es el factor físico fundamental que determina el camino de la reacción. En este caso, la velocidad de reacción de las distintas etapas puede ser la más diversa. Está claro que la velocidad del proceso total vendrá determinada principalmente por la velocidad más lenta de estas etapas intermedias, de la misma manera que la rapidez de la producción en cadena no es superior a la de la operación más lenta.

La disminución de la energía de activación de las etapas intermedias de la reacción es la base de la mayoría de los procesos de *la catálisis*: aceleración de la reacción al añadirle a la mezcla que reacciona, una sustancia ajena, *catalizador*. Esta aceleración puede ser bastante considerable; frecuentemente, con catalizador empiezan a reaccionar rápidamente sustancias que, generalmente, de por sí nunca reaccionan. La función del catalizador se reduce a intervenir de una u otra forma en las reacciones intermedias y, como resultado de todo el proceso, se restablece de forma invariable.

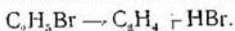
Hay que subrayar que el catalizador no puede desplazar la posición de equilibrio químico, el cual no depende en general del modo en que transcurre la reacción. La influencia del catalizador se limita exclusivamente a la velocidad de establecimiento del equilibrio.



## § 92. Molecularidad de las reacciones

Todas las reacciones químicas en gases y en soluciones diluidas se pueden dividir en varios tipos, según el número de moléculas que deben chocar para realizar la reacción. Subrayamos que en este caso se trata de los procesos moleculares que realmente transcurren. En los ejemplos que se examinan más abajo, las reacciones transcurren precisamente como corresponde a la ecuación química. En la mayoría de los casos, esta clasificación de las reacciones se refiere a diferentes elementos del complejo mecanismo de la reacción.

Se denominan reacciones *monomoleculares* aquellas en que las moléculas de la sustancia inicial se descomponen en dos o más partes. Tal es, por ejemplo, la reacción de disociación del bromuro de etilo

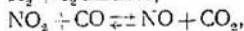


Para efectuarse estas reacciones no hay necesidad de que choquen las moléculas. Por eso, a medida que se va consumiendo la sustancia que se disocia, la velocidad de reacción disminuye proporcionalmente a la concentración.

En este sentido, propiedades análogas poseen también las reacciones de soluciones diluidas en las que, además de una molécula de la sustancia disuelta, intervienen moléculas del solvente. Tal es, por ejemplo, la reacción ya citada de la hidrólisis del azúcar de caña: azúcar de caña +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  glucosa + fructosa.

En realidad, en esta reacción entran dos moléculas; pero como alrededor de las moléculas de azúcar hay en exceso moléculas de agua durante toda la reacción, la variación de la velocidad de reacción se efectúa solamente a consecuencia de la variación de la concentración del azúcar disuelto.

Las reacciones en que de dos moléculas se obtienen otras dos o más moléculas, se denominan *bimoleculares*, como, por ejemplo, la reacción



que son bimoleculares en ambos sentidos. Para realizar estas reacciones tienen que chocar dos moléculas. Por eso, la velocidad de las mismas será proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias que reaccionan (o al cuadrado de la concentración, si reaccionan entre sí dos moléculas iguales). A este

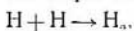
tipo pertenece la mayoría de los procesos elementales de que consta el mecanismo de las reacciones complejas.

Por último, reacción *trimolecular* es aquella en que toman parte tres moléculas, transformándose en otras dos o más moléculas. Las reacciones trimoleculares son casos relativamente raros. Esto se debe a que su realización exige la colisión simultánea de tres moléculas. Está claro que los choques triples ocurren menos frecuentemente que los pares.

Es fácil determinar la relación de los números de colisiones triples y dobles de las moléculas en el gas. Se puede decir que las colisiones triples de una molécula dada son las que sufre cuando se halla al mismo tiempo al lado de una tercera molécula cualquiera. Designemos el volumen total ocupado por el gas mediante la letra  $V$ , y el volumen total de todas las moléculas del gas mediante la letra  $b$ . Está claro que el volumen en que debe hallarse la molécula para que se pueda considerar que se halla junto a otra cualquiera, también debe ser del orden de la magnitud  $b$ . Por consiguiente, la probabilidad de que una molécula se halle junto a otras moléculas, será igual a  $b/V$ . Por eso, la relación entre los números de colisiones triples y dobles será un número del orden de  $b/V$ . Esta magnitud generalmente es pequeña; así, para el aire en condiciones normales es aproximadamente de  $10^{-3}$ .

En esta misma relación es menor el número de colisiones cuádruples que el de triples. Debido a que estas colisiones son extremadamente raras, las reacciones químicas de órdenes superiores (cuatrimolares, etc.) no tienen lugar en la naturaleza.

Algunas reacciones que, al parecer, son bimoleculares, en realidad son trimoleculares. Estas son las reacciones en que dos partículas se unen en una, por ejemplo,\*



Si la molécula  $\text{H}_2$  se hubiese formado como resultado del choque de dos átomos  $\text{H}$ , se descompondría de nuevo inmediatamente; dos átomos que chocan siempre se pueden separar de nuevo. La molécula estable  $\text{H}_2$  debe poseer una energía interna negativa. Por eso, dos átomos de hidrógeno pueden formar una molécula estable sólo si hay además otra partícula cualquiera, a la cual se le puede comunicar la energía excedente, que se libera al formar la molécula. Esto significa que la reacción considerada, en realidad, se efectúa solamente al chocar tres partículas.

Es interesante observar que reacciones evidentemente monomoleculares se comportan, en determinadas condiciones, como bimoleculares. Para disociarse, la molécula debe poseer suficiente energía para que las partes que se separan puedan vencer la barrera de potencial. Esta molécula «activada» posee determinada «duración de vida» (en una molécula compleja, por ejemplo, la energía excedente debe concentrarse, además, en el lugar propicio para la disociación). El manantial de las moléculas activadas son las colisiones de las mismas en su movimiento térmico. En un gas suficientemente enrarecido, y de pocas colisiones relativamente, la disociación de las moléculas activadas se produce con mayor rapidez que el abastecimiento de nuevas moléculas activadas. En estas condiciones, la velocidad de reacción viene determinada fundamentalmente por la velocidad del proceso de activación, que exige la colisión de moléculas, es decir, que transcurre «bimolecularmente».

## § 93.

## Reacciones en cadena

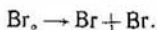
El rasgo característico del mecanismo de la mayoría de las reacciones es que en ellas aparecen como sustancias intermedias, fracciones de moléculas (átomos o grupos de átomos denominados *radicales libres*), que no existen en estado estable.

Así, en la reacción de disociación del gas óxido nítrico calentado, cuya fórmula es  $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ , las moléculas  $\text{N}_2\text{O}$  se disocian según la ecuación  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ , teniendo en cuenta que se forman átomos libres de oxígeno. Estos átomos después reaccionan con otra molécula de  $\text{N}_2\text{O}$ :  $\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ .

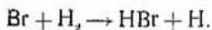
En este ejemplo, las partículas intermedias (átomos de O) desaparecen de nuevo a consecuencia de las dos acciones elementales indicadas. No obstante, hay gran cantidad de reacciones en el transcurso de las cuales los productos activos intermedios regeneran continuamente, desempeñando de esta manera la función de catalizador.

Aclaremos este importante tipo de reacciones con el ejemplo de formación del HBr a partir de la mezcla de hidrógeno y vapores de bromo, que se produce al iluminar esta mezcla. En realidad, esta reacción no se efectúa, ni mucho menos, al chocar las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{Br}_2$ , como correspondería a la ecuación química  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ . El verdadero mecanismo de la reacción consiste en lo siguiente:

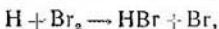
Bajo la influencia de la luz, unas moléculas de  $\text{Br}_2$  se disocian en dos átomos:



Esto es la denominada *iniciación de la cadena*, y los átomos de bromo formados desempeñan la función de *centros activos*. Estos átomos, al chocar con las moléculas de  $\text{H}_2$  reaccionan con ellas:



Los átomos de H resultantes, a su vez reaccionan con las moléculas de  $\text{Br}_2$ :



y a consecuencia de ello aparecen de nuevo átomos de Br, que otra vez entran en reacción con las moléculas de  $\text{H}_2$ , y así sucesivamente. Resulta una cadena continua de reacciones consecutivas, en las cuales los átomos de Br parece que desempeñan la función de catalizadores (se restablecen invariablemente después de formarse dos moléculas de HBr). Estas reacciones se dice que son *en cadena*. N. N. Semiónov y C. N. Hinshelwood elaboraron los fundamentos de la teoría de las reacciones en cadena.

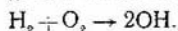
Se ve que si por cualquier causa se forman centros activos, la reacción ulterior se desarrolla de por sí y, al parecer, podría llegar hasta el final sin necesidad de intervención ajena alguna. No obstante, hay que contar con la denominada *interrupción de las cadenas*. Un centro activo, el átomo de Br en el ejemplo citado, puede causar la reacción de centenares de miles de moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{Br}_2$ , pero al fin y al cabo «sucumbe», interrumpiendo con ello el desarrollo ulterior de la cadena.

Esto puede ocurrir, por ejemplo, al recombinarse dos átomos de Br en una molécula de  $\text{Br}_2$ . No obstante, en el párrafo anterior se ha indicado que esta unión de dos átomos en una molécula estable se puede efectuar solamente mediante una colisión triple. Por consiguiente, este mecanismo de interrupción de la cadena será decisivo sólo a elevadas presiones, cuando en el volumen del gas son bastante frecuentes las colisiones triples.

Otra causa de interrupción de la cadena es la desaparición de los centros activos al chocar con las paredes del recipiente. Este factor es el más importante a pequeñas presiones del gas, cuando los centros activos

pueden desplazarse con relativa facilidad por todo el volumen del gas.

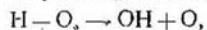
Por otro lado, hay reacciones en que se producen las denominadas *ramificaciones de la cadena*. Así, por ejemplo, la reacción de combustión del hidrógeno en la mezcla detonante de hidrógeno y oxígeno, a elevadas temperaturas, en términos generales transcurre de la siguiente manera: bajo la influencia de un agente exterior, por ejemplo, de una chispa eléctrica, se enciende la cadena según el esquema



Los centros activos formados, que son los radicales OH, reaccionan con las moléculas de  $\text{H}_2$  formando agua,



Los átomos de H que aparecen en este caso, reaccionan después según el esquema



Por lo tanto, en estas reacciones, además de formarse agua, aumenta el número de centros activos H, O y OH (lo contrario de lo ocurrido en la reacción de formación de HBr, en la cual no había aumento de átomos libres H y Br).

Si el aumento de los centros activos, debido a la ramificación de las cadenas, supera la interrupción de las cadenas, se produce una rápida multiplicación (en progresión geométrica) de los centros activos y con ello una rápida autoaceleración de la reacción: se produce una *explosión*.

Este *mecanismo en cadena* de la explosión se caracteriza por que, en principio, puede desarrollarse también a temperatura constante. Además existe otro *mecanismo* de la explosión, *el térmico*, relacionado con la gran dependencia de la velocidad de reacción respecto de la temperatura. Si la velocidad de desprendimiento de calor de la reacción exotérmica es grande, la velocidad de extracción del calor puede resultar insuficiente, con lo cual se calentará la mezcla que reacciona y con ello la ulterior autoaceleración progresiva de la reacción.

## § 94. Tensión superficial

Hasta ahora hemos examinado los fenómenos y propiedades térmicas de carácter tridimensional, en los cuales intervenía toda la masa del cuerpo. Las superficies libres de los cuerpos son causa de una categoría especial de fenómenos denominados *de superficie, capilares o interfaciales*.

Hablando rigurosamente, cualquier cuerpo se halla en un medio, y no en el vacío, por ejemplo, en la atmósfera. Por eso habría que hablar de las superficies divisorias o interfaciales de dos medios, y no simplemente de la superficie de un cuerpo.

En los fenómenos de superficie intervienen solamente las moléculas que se hallan en la misma superficie de los cuerpos. Si las dimensiones de los cuerpos no son muy pequeñas, el número de estas moléculas es muy pequeño en comparación con el de las moléculas del volumen total. Por eso, los fenómenos de superficie no desempeñan gran papel. No obstante, en los cuerpos de pequeñas dimensiones, estos fenómenos ya son considerables.

Las moléculas de una delgada capa superficial que se hallan junto a la superficie, se encuentran en condiciones diferentes que las del interior del cuerpo. En el interior del cuerpo, las moléculas están rodeadas por todas partes de estas mismas moléculas, mientras que las que se hallan cerca de la superficie, solamente por un lado tienen vecinas iguales a ellas mismas. Esto conduce a que la energía de las moléculas de la capa superficial sea distinta que la del interior del cuerpo. La diferencia entre la energía de todas las moléculas (de ambos medios) junto a la superficie divisoria y la energía que estas moléculas poseerían de hallarse en el interior del cuerpo, se denomina *energía superficial*.

Es evidente que la energía superficial es proporcional al área  $S$  de la superficie divisoria:

$$U_{su} = \alpha S.$$

El coeficiente  $\alpha$  depende de la naturaleza de los medios en contacto y de su estado. Se denomina *coeficiente de tensión superficial*.

Como se sabe de la Mecánica, las fuerzas siempre actúan de manera que el cuerpo adquiera el estado de menor energía. En particular, la energía superficial también tenderá a adquirir el mínimo valor. De esto se deduce que el coeficiente  $\alpha$  siempre será positivo; de lo contrario, los medios en contacto no podrían existir independientemente: las superficies divisorias tenderían a aumentar indefinidamente, es decir, ambos medios tenderían a mezclarse entre sí. Y viceversa, al ser positivo el coeficiente de tensión superficial, la superficie divisoria de dos medios siempre tenderá a disminuir. Precisamente a ello se debe la tendencia de las gotas de líquido, o las burbujas de gas, a adquirir la forma esférica: para un volumen determinado, la esfera es la figura de menor superficie. Las fuerzas de gravedad se oponen a esta tendencia, pero para las gotas pequeñas, estas fuerzas influyen poco y la forma de las gotas es casi esférica.

En las condiciones de ingravidez, cualquier masa libre de líquido poseerá esta forma. Se pueden imitar estas condiciones en el conocido experimento de una masa de aceite vegetal de forma esférica flotando en el interior de una mezcla de alcohol y agua del mismo peso específico.

La tensión superficial se revela como fuerza en el sencillo ejemplo siguiente: supongámonos una película de líquido extendida en un cuadro de alambres, y que uno de los lados del cuadro, de longitud  $l$ , pueda desplazarse (fig. 1). Debido a la tendencia de la superficie a reducirse, sobre el alambre actuará una fuerza que se puede medir directamente en la parte móvil del cuadro. Según las reglas generales de la Mecánica, esta fuerza  $F$  vendrá determinada por la derivada de la energía (en nuestro caso, de la energía superficial) respecto de la coordenada  $x$  a lo largo de la dirección en que actúa la fuerza:

$$F = - \frac{dU_{\text{sup.}}}{dx} = - \alpha \frac{dS}{dx}.$$

Pero el área de la superficie de la película es  $S = lx$ , por eso,

$$F = - \alpha l.$$

Esta es la fuerza que actúa sobre el segmento  $l$  del cuadro debida a la tensión superficial en uno de los lados de la película; como la película tiene dos lados, en el segmento  $l$  actuará una fuerza dos veces mayor.

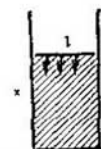


Fig. 1.

El signo menos indica que esta fuerza va dirigida hacia el interior de la superficie de la película.

De esta manera tenemos que sobre la línea que limita la superficie del cuerpo, o cualquier sector de esta superficie, actúan fuerzas dirigidas perpendicularmente a esta línea según la tangente a la superficie y hacia el interior de la misma. La fuerza por unidad de longitud será igual al coeficiente de tensión superficial,  $\alpha$ . Las dimensiones de  $\alpha$  se desprenden de su definición y pueden representarse de distintas maneras: energía por unidad de superficie o fuerza por unidad de longitud,

$$[\alpha] = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}}.$$

Como se deduce claramente de lo dicho, al expresar el valor del coeficiente de tensión superficial hay que indicar de qué medios en contacto se trata. Frecuentemente se denomina tensión superficial de un líquido (sin indicar el segundo medio) la que hay en la divisoria del líquido y de su vapor. Esta magnitud siempre disminuye con el aumento de la temperatura y se reduce a cero en el punto crítico, donde desaparece la diferencia entre el líquido y el vapor.

A continuación se dan los valores del coeficiente de tensión superficial (en erg/cm<sup>2</sup>) de varios líquidos en la superficie de contacto con el aire:

Agua (a 20° C) . . . . .	73
Eter etílico (a 20° C) . . . . .	17
Benceno (a 20° C) . . . . .	29
Mercurio (a 20° C) . . . . .	480
Oro (a 1130° C) . . . . .	1100

Es muy pequeña la tensión superficial del helio líquido en la superficie divisoria con su vapor. Solamente alcanza el valor de 0,35 erg/cm<sup>2</sup> (cerca del cero absoluto).

Evidentemente, habrá tensión superficial en la divisoria de dos sólidos; pero en las condiciones habituales se revela muy poco: las relativamente pequeñas fuerzas superficiales no pueden variar la forma del cuerpo. Debido a ello, es muy difícil medir directamente el coeficiente de tensión superficial de los cuerpos sólidos y no hay datos fidedignos de sus magnitudes.

La tensión superficial de un cuerpo anisótropo, cristal, debe ser distinta en diferentes caras, ya que, en general, los átomos están dispuestos de distinta mane-



ra en las diferentes caras. Por esta causa, si el cristal pudiese cambiar de forma bajo la acción de las fuerzas superficiales, no adquiriría la forma esférica, como en el cuerpo isótropo (líquido), que posee la misma tensión en cualquier dirección de su superficie. Se puede demostrar que la forma de equilibrio del cristal en estas condiciones debe tener un aspecto muy peculiar: ésta debe constar de una cantidad relativamente pequeña de caras planas que, no obstante, no se cortan formando ángulos, sino que se unen mediante sectores redondeados.

Este fenómeno se puede observar, por ejemplo, calentando por mucho tiempo, a temperaturas de unos  $750^{\circ}\text{C}$ , esferas de sal gema elaboradas de un monocristal. La elevada temperatura facilita el «deslizamiento» de los átomos de unos lugares a otros de la superficie y, como resultado de ello, la esfera se transforma en una figura de carácter como el arriba descrito.

### Adsorción

Un amplio círculo de fenómenos de superficie representan los fenómenos de *adsorción*, que consisten en la acumulación de sustancias ajenas en las superficies de los líquidos y sólidos, denominados por ello *adsorbentes*. Se pueden absorber gases, líquidos, sustancias disueltas en soluciones. Así, muchos gases se adsorben en las superficies del carbón, del gel de sílice y de la mayoría de los metales; el carbón adsorbe diferentes compuestos orgánicos de las soluciones. El grado de adsorción lo caracteriza *la concentración superficial*, que es la cantidad de sustancia ajena que se ha acumulado en  $1\text{ cm}^2$  de superficie de adsorbente.

Los fenómenos de adsorción están extensamente difundidos en la naturaleza y son de amplia aplicación técnica. Para adsorber gran cantidad de sustancia, evidentemente habrá que utilizar cuerpos que posean la mayor superficie posible, teniendo la misma masa, por ejemplo, porosos o finamente desmenuzados. Para caracterizar esta propiedad de los adsorbentes, se utiliza el concepto de *superficie específica*, que es la superficie por  $1\text{ g}$  de sustancia. Los buenos adsorbentes, por ejemplo, los carbones porosos especiales, poseen una superficie específica de centenares de metros cuadrados. Estos elevados valores no son asombrosos, si se observa que el área de la superficie aumenta rápidamente al aumentar los poros o al desmenuzar el cuerpo. Así, por ejemplo,  $1\text{ cm}^3$  de sustancia desmenu-

zada, formando esferitas de radio  $r$ , poseerá una superficie total de  $\frac{4\pi r^2}{\frac{4\pi r^2}{3}} = \frac{3}{r}$ ; si  $r \sim 10^{-6}$  cm, esta área será de centenares de metros cuadrados. A la temperatura dada, la concentración del gas adsorbido depende de la presión del gas sobre la superficie del adsorbente. Esta dependencia se representa mediante una curva del tipo de la fig. 2, denominada *isoterma de adsorción*. Al principio, la concentración superficial aumenta rápidamente con la presión. Después, a medida que aumenta la presión, el incremento de la concentración disminuye tendiendo a cierto límite o a la denominada saturación. La experiencia enseña que la saturación de la adsorción corresponde a una condensación más o menos densa

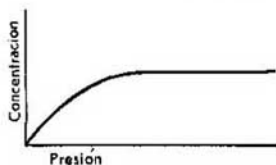


Fig. 2.

en la superficie del adsorbente de una capa simple, denominada *monomolecular*, de moléculas adsorbidas. Una importante propiedad de la adsorción es la variación de la tensión superficial que se produce en la superficie divisoria de los cuerpos en contacto; generalmente se trata de la superficie de un líquido. La adsorción siempre disminuye el valor del coeficiente de tensión superficial, de lo contrario no habría adsorción. En esto se revela de nuevo la tendencia a disminuir la energía superficial: además de la reducción del área de la superficie, esta disminución puede conseguirse variando las propiedades físicas de la superficie. Las sustancias capaces de adsorberse en la superficie del líquido considerado, debido a la influencia ejercida sobre la tensión superficial, se denominan *agentes con actividad superficial, sustancias tensoactivas o surfactantes*. Para el agua estas sustancias son, por ejemplo, los distintos jabones.

La cantidad total de sustancia que en general puede adsorberse en la superficie de un líquido es muy pequeña. Por eso, insignificantes impurezas de agentes con actividad superficial, pueden variar sensiblemente la tensión superficial. La tensión superficial del líquido es muy sensible a la pureza del mismo. Así, por ejem-

plo, muy pequeñas inclusiones de jabón pueden disminuir la tensión superficial del agua en más de 3 veces.

Las capas monomoleculares de adsorción en la superficie de un líquido son un objetivo físico muy peculiar: una especie de estado bidimensional de la sustancia, en el cual las moléculas no están distribuidas según el volumen, sino según una superficie. En este estado puede haber diferentes fases: «gaseosas», «líquidas» y «sólidas» completamente análogas a las corrientes de tres dimensiones.

En la película «gaseosa», las moléculas adsorbidas se distribuyen por la superficie del líquido relativamente espaciadas y pueden desplazarse libremente por la misma. En las capas «condensadas», las moléculas están espesamente distribuidas conservando, en unos casos, cierta libertad de desplazamiento mutuo, que permite «fluir» a la capa líquida, o resultando, en otros, tan estrechamente unidas entre sí, que la capa se comporta como sólida. Las películas condensadas pueden ser anisótropas, representando cristales bidimensionales análogos a los líquidos o a los sólidos. En el primer caso se trata de una orientación regular de las moléculas según la superficie del adsorbente y, en el segundo, de cierto parecido a la red cristalina bidimensional con una distribución mutua regular de las moléculas. Es interesante observar que estas capas anisótropas pueden formarse en la superficie divisoria de dos medios isótropos: líquido y gas. Un objetivo excelente para el estudio de estos fenómenos lo representan las capas monomoleculares formadas en la superficie del agua por diferentes ácidos, alcoholes, etc., orgánicos compuestos no disueltos por el agua, cuyas moléculas son una larga cadena con grupos de  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ , etc., en uno de sus extremos. Las moléculas de agua atraen fuertemente a estos grupos, como si se disolvieran en la capa superficial del agua, pero no pueden «absorber» toda la molécula, la cual queda erecta en la superficie. En la película condensada se forma una especie de estacada de moléculas apretadamente dispuestas, con un extremo hundido en el agua.

El coeficiente  $\alpha$  de tensión superficial de la superficie de agua cubierta por una capa, es menor que el valor  $\alpha_0$  de la superficie limpia. La diferencia  $\alpha - \alpha_0$  puede medirse directamente por la fuerza que actúa sobre la barrera que flota libremente por la superficie del agua y separa la capa de la superficie limpia. Por unidad de

longitud de esta barrera, por parte de la capa, actuará una fuerza  $\alpha$  dirigida hacia el interior de la capa, y por parte de la superficie limpia, una fuerza  $\alpha_0$  dirigida en sentido contrario. Como  $\alpha_0 > \alpha$ , resulta que la película empuja a la barrera con una fuerza

$$\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha$$

(por unidad de longitud): como si esta fuerza fuera la presión de la capa. Esta presión, a la temperatura dada, es una función determinada del área  $S$  de la capa formada por la cantidad considerada de la sustancia adsorbida, de manera semejante a como la presión de un cuerpo corriente es función del volumen.

Para una capa gaseosa rarificada (de  $n$  moléculas en la superficie  $S$ ), esta dependencia se representa mediante la fórmula

$$\Delta\alpha = \frac{nkT}{S},$$

análoga a la ecuación de estado del gas ideal ( $p = -NkT/V$ ). Al comprimir la capa, es decir, al disminuir la superficie  $S$ , a un valor determinado de  $\Delta\alpha$ , se inicia una transición de fase hacia la formación de una capa condensada continua. En la curva de dependencia de  $\Delta\alpha$  respecto de  $S$ , a esta transición le corresponde el segmento horizontal, de manera completamente análoga a como se representa la transición entre el vapor y líquido corrientes en las isotermas que expresan la dependencia entre la presión  $p$  y el volumen  $V$  (§ 70).

## § 96.

### Angulo de contacto

Por el borde de la superficie de un líquido que se halle en un recipiente, concurren tres medios: sólido, que es la pared 1 del recipiente de la fig. 3, líquido, 2, y gaseoso, 3. Examinemos los fenómenos capilares en estas interfases.

En la línea de contacto de los tres medios, que en la figura se representa por el punto  $O$  de intersección de esta línea con el plano del dibujo, están aplicadas tres fuerzas de tensión superficial, y cada una de ellas va dirigida, según la tangente, hacia el interior de la superficie de contacto de los dos medios correspondientes, como indican las flechas de la figura. Las magnitudes de estas fuerzas por unidad de longitud de la

línea de contacto, son iguales a los correspondientes coeficientes de tensión superficial  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ . El ángulo entre las superficies del líquido y la pared sólida se designa con la letra  $\theta$  y se denomina *ángulo de contacto*.

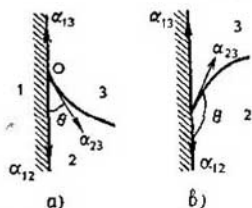


Fig. 3.

La superficie del líquido adquiere una forma tal, que la resultante de las tres fuerzas  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$  no tenga componente a lo largo de la pared del recipiente (la componente perpendicular a la misma la elimina la resistencia de la pared). De esta manera, la condición de equilibrio del líquido junto a la pared es

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$

de donde

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}},$$

Se ve que el ángulo de contacto depende solamente de la naturaleza de los tres medios en contacto (de las tensiones superficiales en los límites), y no depende de la forma del recipiente ni de la fuerza de la gravedad que actúa sobre el cuerpo. No obstante hay que tener en cuenta que las tensiones superficiales, y con ellas el ángulo de contacto, son muy sensibles al estado de las superficies divisorias, a sus purezas.

Si  $\alpha_{13} > \alpha_{12}$ , es decir, si la tensión superficial en la interfase sólido-gas es mayor que en la sólido-líquido, tendremos que  $\cos \theta > 0$  y el ángulo  $\theta$  es agudo. En otras palabras, el extremo del líquido está elevado, la superficie, o sea, el denominado *menisco*, tiene la forma cóncava (fig. 3, a). En este caso se dice que el líquido *moja* a la superficie sólida. Una gota del líquido puesta sobre la superficie sólida, se extiende por ella (fig. 4, a).

Si  $\alpha_{13} < \alpha_{12}$ , el  $\cos \theta < 0$  y el ángulo  $\theta$  será obtuso; el extremo del líquido desciende y el menisco es convexo (fig. 3, b). En este caso se dice que el líquido *no*

moja al sólido. Así, por ejemplo, el ángulo de contacto del mercurio con el vidrio es aproximadamente de  $150^\circ$ , el del agua con la parafina es de unos  $105^\circ$ . Como si las gotas de estos líquidos se elevaran procurando disminuir el área de contacto con la superficie sólida (fig. 4, *b*).

Como el coseno del ángulo no puede ser mayor que la unidad (en magnitud absoluta), de la fórmula del coseno de  $\theta$  se ve que en cualquier caso real de equilibrio

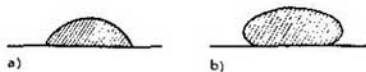


Fig. 4.

estable del líquido, junto a la pared se debe cumplir la condición

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23}.$$

De otro lado, entendiéndose por  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$  los valores de los coeficientes de tensiones superficiales de cada par de medios en ausencia del tercero, puede ocurrir que esta desigualdad no se cumpla. En realidad hay que tener en cuenta que la tercera sustancia puede adsorberse en la superficie divisoria de las otras dos reduciendo en ésta la tensión superficial. Como resultado de ello los coeficientes  $\alpha$  adquieren tales valores para los cuales se cumplen las condiciones escritas.

De los conceptos de mojadura y no mojadura en el sentido arriba indicado hay que distinguir el de *mojadura perfecta o completa* relacionada con el fenómeno de condensación del vapor en la superficie de un sólido. Como se sabe, la condensación del vapor en la superficie de un sólido. Como se sabe, la condensación del vapor se produce debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals, o de largo alcance, que actúan entre las moléculas. Pero estas fuerzas pueden actuar sobre la molécula de vapor no sólo del lado de las semejantes a ella, sino también de parte de las moléculas del sólido. Supongamos que las fuerzas de atracción de parte del cuerpo sólido sean más intensas que las fuerzas de atracción en el mismo líquido. En este caso, evidentemente, la presencia de una superficie sólida facilitará la condensación parcial del vapor, incluso en las condiciones en que el vapor de por sí aún es estable (vapor no saturado). En la superficie del sólido se formará una película delgada de líquido. El espesor de esta película, naturalmente, no puede ser signi-

ficante: será del orden de la magnitud del radio de acción de las fuerzas de Van der Waals y alcanzará la magnitud de  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  cm; al aproximarse el vapor a la saturación, la película será de mayor espesor. Este fenómeno se denomina mojadura perfecta de la superficie sólida por el líquido. Así, por ejemplo, el tetracloruro de carbono ( $\text{Cl}_4\text{C}$ ) moja perfectamente muchas superficies, entre ellas la del vidrio.

Subrayemos la diferencia de este fenómeno del de adsorción. En este fenómeno se trata de una capa «microscópica» de líquido, aunque muy delgada, mientras que la capa adsorbida consta de distintas moléculas distribuidas por la superficie.

El extremo del líquido que moja perfectamente las paredes del recipiente, pasa continuamente a la capa que se forma en la pared. Dicho de otra manera, en este caso no se forma ningún ángulo de contacto finito. Se puede decir que el caso de mojadura perfecta corresponde al ángulo de contacto igual a cero. Una gota de este líquido se extenderá por la superficie. En principio, según el carácter de las fuerzas de atracción de Van der Waals de parte del sólido, puede haber casos más complejos de mojadura. Así, por ejemplo, puede ocurrir el caso en que en la superficie sólida se produce condensación del vapor en líquido; pero el espesor de la capa formada no puede sobrepasar determinado valor límite. Si la superficie ya está cubierta por una capa de éstas, al depositar sobre ella otra gota de líquido, ésta no se extiende por completo, sino que permanece aislada, aunque muy aplastada, con un pequeñísimo ángulo de contacto, pero finito. Al parecer, éste es el caso que tiene lugar con el agua sobre el vidrio limpio; el espesor máximo de la capa es de unos  $10^{-8}$  cm, y el ángulo de contacto seguramente no alcanza el valor de un grado.

### Fuerzas capilares

Repetidas veces se ha dicho que en estado de equilibrio, las presiones de los cuerpos en contacto deben ser iguales. En realidad, esta aseveración es justa por cuanto se desprecian los fenómenos capilares. Si se tiene en cuenta la tensión superficial, las presiones de los medios en contacto son diferentes.

Veamos, por ejemplo, una gota de líquido que se halle en el aire. La tendencia a disminuir la superficie conduce a una compresión de la gota y con ello, al aumento de la presión interna. La presión del líquido de la

gota resulta mayor que la del aire circundante. La diferencia entre estas presiones se denomina *diferencia o variación de presión*. Designémosla por  $p_{dif}$ .

Para calcular esta magnitud observemos que el trabajo realizado por las fuerzas superficiales al disminuir la superficie de la gota en la magnitud  $dS$ , viene expresado por la correspondiente disminución de la energía superficial:  $\alpha dS$ . Por otro lado, este mismo trabajo se puede expresar por el producto  $p_{dif} dV$ , donde  $dV$  es la variación del volumen de la gota; por consiguiente,

$$\alpha dS = p_{dif} dV.$$

Para una gota esférica de radio  $r$ :  $S = 4\pi r^2$ ,  $V = 4\pi r^3/3$ , y colocando estos valores en la igualdad anterior, nos da la siguiente expresión de la diferencia de presión:

$$p_{dif} = \frac{2\alpha}{r}.$$

Esta fórmula se refiere, claro está, a una burbuja de gas en el líquido. En general, exceso de presión siempre habrá en el medio, de los dos en contacto, cuya superficie divisoria sea cóncava. Cuando  $r \rightarrow \infty$ , la diferencia de presión se reduce a cero. Esto se halla en concordancia con el hecho de que cuando la superficie divisoria es plana, las presiones de los medios en contacto deben ser iguales. Está claro que la tendencia de la superficie a reducirse en este caso no acarrea ninguna fuerza dirigida hacia el interior del medio. Deduzcamos, además, la fórmula de la diferencia de presión de una masa cilíndrica de líquido. En este caso  $S = 2\pi rh$ ,  $V = \pi r^2 h$  (siendo  $r$  el radio y  $h$ , la longitud del cilindro), y colocando estos valores en la ecuación  $p_{dif} dV = \alpha dS$ , nos da

$$p_{dif} = \frac{\alpha}{r}.$$

Estas simples fórmulas nos dan la posibilidad de resolver una serie de problemas relacionados con los fenómenos de capilaridad.

Sean dos láminas paralelas, cuya sección transversal se representa en la fig. 5, y entre ellas una delgada capa de líquido. Por las superficies laterales, el líquido está en contacto con el aire. Si el ángulo de contacto es agudo, el menisco del líquido es cóncavo y la presión en el interior del líquido es menor que la del aire; por eso la presión atmosférica, que actúa sobre las láminas, tenderá a aproximarlas, con lo cual parecerá



que se atraen. Por el contrario, si el ángulo de contacto es obtuso y el menisco convexo, la capa del líquido repele las láminas. Si el espacio entre las láminas es suficientemente pequeño, el menisco del líquido se puede considerar como parte de una superficie cilíndrica de cierto radio  $r$ . Como se ve de la simple construcción de la fig. 5, *b*, este radio se relaciona con la distancia  $x$  entre las láminas mediante la ecuación  $x = 2r \cos \theta$ . Por eso la «falta» de presión del líquido será

$$p_{\text{diff.}} = \frac{\alpha}{r} = \frac{2\alpha \cos \theta}{x}.$$

La fuerza  $F$  de atracción mutua de las láminas se ob-

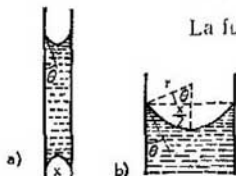


Fig. 5.

tiene multiplicando esta magnitud por la superficie  $S$  de contacto del líquido con cada una de las láminas:

$$F = \frac{2\alpha S \cos \theta}{x}.$$

Se ve que esta fuerza es inversamente proporcional a la distancia entre las láminas. A pequeñas distancias puede alcanzar grandes valores; así, por ejemplo, las láminas separadas por una capa de agua de  $1\mu$ , se comprimen con una presión de 1,5 atm. aproximadamente.

Veamos ahora el conocido fenómeno de *elevación* (o depresión) *capilar* del líquido en un tubo fino introducido en un líquido. Si el menisco es cóncavo (ángulo de contacto agudo), la presión del líquido del tubo es menor que la del aire en contacto con el líquido en la magnitud  $p_{\text{diff.}}$ . Por eso, bajo la acción de la presión atmosférica sobre el líquido del recipiente, el nivel del líquido del tubo se eleva hasta que el peso de la columna de líquido equilibre la diferencia de presión:  $p_{\text{diff.}} = \rho gh$ , siendo  $\rho$  la densidad del líquido. La superficie del menisco de un tubo de pequeño diámetro se puede considerar como parte de la superficie de una esfera, cuyo radio  $r$  se relaciona con el del tubo,  $a$ , mediante la relación  $a = r \cos \theta$ . Entonces tendremos que  $p_{\text{diff.}} = \frac{2\alpha \cos \theta}{r} = \frac{2\alpha}{a}$  y la altura de

elevación del líquido,

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r} = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g a}.$$

(Si el menisco es convexo, esta misma fórmula nos da la depresión del líquido.)

En la fórmula obtenida, el coeficiente de tensión superficial del líquido y la densidad entran en el factor  $\alpha/\rho g$ . La magnitud

$$\sqrt{\frac{2\alpha}{\rho g}}$$

tiene las dimensiones de longitud y se denomina *constante capilar*. Esta constante desempeña una importante función en todos los fenómenos que transcurren bajo la acción conjunta de las tensiones superficiales y de la gravedad. La constante capilar del agua (a 20° C) es igual a 0,39 cm.

Las distintas maneras de revelarse las fuerzas capilares sirven de base a distintos métodos de medición de la tensión superficial. Así, por ejemplo, las dimensiones de las gotas de líquido que salen lentamente de un tubo delgado, se determinan igualando el peso de la gota y las tensiones superficiales de la garganta de la gota; por eso la medición del peso de la gota (contando el número de gotas al salir la cantidad dada de líquido) ofrece la posibilidad de determinar  $\alpha$ . Otro método se basa en la medición de la diferencia de presión de una burbuja de gas de radio dado, o sea, del exceso de presión en su interior. Esto se efectúa midiendo la presión complementaria que hace falta comunicarle al tubo para expulsar la burbuja de aire del extremo del tubo sumergido en el líquido.

## § 98. Tensión del vapor sobre una superficie curva

Las fuerzas capilares influyen de manera determinada en las propiedades de equilibrio entre el líquido y su vapor saturado. Se ha dicho que la tensión del vapor saturado es una función determinada de la temperatura. En realidad depende también de la forma de la superficie del líquido sobre la cual se halla el vapor. Es verdad que esta dependencia es muy insignificante y solamente cuando las dimensiones del cuerpo son pequeñas (por ejemplo, pequeñas gotas de líquido) puede desempeñar un papel considerable.

Es fácil determinar el carácter y la magnitud de esta dependencia examinando de nuevo la elevación (o la depresión) capilar y suponer que el espacio del recipiente y del tubo por encima del líquido está lleno de vapor saturado. Como la presión del gas disminuye con la altura, está claro que sobre el líquido elevado será menor que sobre la superficie plana del recipiente, y sobre el líquido que ha descendido, será mayor. Confrontando esto con la forma del menisco del tubo de ambos casos, se llega a la conclusión de que la tensión del vapor saturado sobre la superficie cóncava del líquido es menor que sobre la superficie plana, y sobre la superficie convexa, mayor. Nótese la semejanza de estos razonamientos con la deducción de la ley de Raoult del § 81.

Si  $h$  es la altura de la elevación capilar, el decremento de la presión del vapor saturado será  $\Delta p = \rho_{\text{vap.}} gh$ . De otro lado, en el párrafo anterior se ha visto que  $h = 2\alpha / \rho_l r g$ , donde  $\rho_l$  es la densidad del líquido y  $r$ , el radio de la esfera de la cual forma parte el menisco. De esta manera se obtiene que

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{r} \frac{\rho_{\text{vap.}}}{\rho_l}$$

La disminución de la tensión del vapor saturado sobre una superficie cóncava produce el fenómeno denominado *condensación capilar*: depositación del líquido sobre un cuerpo poroso a partir del vapor que, en las condiciones habituales no es saturado. Si el líquido moja el cuerpo dado, en los poros, que son una especie de finísimos capilares, se forman meniscos cóncavos de líquido, para los cuales el vapor, ya a una presión relativamente pequeña, puede resultar sobresaturado. Si la superficie del líquido es convexa, la misma fórmula obtenida para  $\Delta p$  determina el exceso de tensión del vapor con respecto a la tensión sobre la superficie plana. Se ve que la tensión del vapor saturado sobre una gota de líquido será tanto mayor cuanto menor sea el radio de la gota.

Supongamos que el vapor contiene gran cantidad de gotas de líquido de distintas dimensiones. Puede ocurrir que con respecto a las gotas grandes, el vapor esté ya sobresaturado, mientras que con respecto a las gotas pequeñas no esté aún saturado. Entonces, el líquido, que se evapora de las gotas menores, se condensará en las mayores. Parece que las gotas grandes «se tragan» a las pequeñas.

### § 99. Naturaleza de los fenómenos de recalentamiento y subenfriamiento

La consecuencia más importante de la dependencia de la tensión del vapor saturado respecto de las dimensiones de la gota consiste en que esta dependencia explica el fenómeno de sobresaturación del vapor, que es la conservación del estado gaseoso cuando la sustancia debería haber pasado ya al estado líquido.

El vapor sobresaturado que se halla sobre la superficie del líquido, está claro que se condensa inmediatamente. Si el vapor no está en contacto con el líquido, se dificulta la condensación debido a que ésta debe empezar con la formación de pequeñas gotas en el vapor. Pero el vapor sobresaturado con respecto a la superficie plana del líquido, puede resultar no saturado con respecto a estas gotitas. Entonces, estas gotitas serán inestables y después de su formación se evaporarán de nuevo. Sólo si en el vapor casualmente llega a formarse una gota de líquido suficientemente grande, de manera que el vapor esté sobresaturado con respecto a la misma, esta gota no desaparecerá y el vapor continuará condensándose en la misma: la gota desempeñará la función de *germen* de la nueva fase. En el vapor completamente puro, la espontánea formación de estos gérmenes se produce sólo a costa de fluctuaciones térmicas casuales, fenómeno muy poco probable, hablando en general. Este será tanto menos probable, cuanto mayor sea el radio «crítico» de la gota, necesario para su estabilidad. A medida que aumenta el grado de sobresaturación, disminuye la magnitud del radio «crítico» y se facilita la formación de gérmenes. Cuando esta magnitud adquiere valores del orden de las dimensiones moleculares, de hecho, la formación de gérmenes especiales es innecesaria y la ulterior sobresaturación del vapor será imposible.

La condensación del vapor sobresaturado en líquido la facilita la presencia de una superficie sólida mojada por el líquido en cuestión, en contacto con el vapor. Las pequeñas gotas que se posan en dicha superficie se extienden un poco por ella, con lo cual su superficie resulta menos curvada. De resultas de ello, estas gotas se transforman fácilmente en centros de condensación. La condensación sobre una superficie que se moje perfectamente por el líquido considerado, se produce muy fácilmente: en esta superficie se extienden por completo las gotas del líquido.

En las condiciones habituales, el vapor no suele ser completamente puro y la función de los centros de condensación la desempeñan toda clase de pequeñas impurezas que contiene. En este caso su papel consiste en proporcionar superficies sólidas mojables. Por eso, para alcanzar una sobresaturación considerable hay que purificar el vapor eliminando toda clase de impurezas.

La condensación del vapor la facilitan sobremanera las partículas cargadas, iones, que atraen con gran intensidad a las moléculas de vapor, con lo cual se forman rápidamente a su alrededor pequeñísimas gotas, que se transforman en centros de la condensación ulterior. En particular, en este fenómeno se basa el dispositivo denominado *cámara de niebla* o *de Wilson*, que sirve para observar los caminos seguidos por las rápidas partículas atómicas o nucleares ionizadas.

Se han examinado detalladamente las causas de la formación del estado metastable del vapor sobresaturado (subenfriado). En realidad, estas causas tienen un carácter general y con ellas se relacionan el «retroso» y otras transiciones de fase. La formación de una nueva fase en el seno de la vieja debe comenzar con la creación de pequeñísimos núcleos, gérmenes. Así, la transformación del líquido en vapor debe empezar con la aparición de pequeñísimas burbujas de vapor; la solidificación del líquido, con la aparición de gérmenes cristalinos, etc.

Pero la energía superficial complementaria que surge en la superficie límite de estos núcleos, hace que su creación sea desfavorable desde el punto de vista energético, si sus dimensiones no son suficientemente grandes. En este caso parece como si se tratase de dos factores contrarios concurrentes. La formación de una nueva superficie divisoria de dos fases está relacionada con una pérdida de energía superficial; pero la transición de la sustancia a una nueva fase acarrea una ganancia de energía volumétrica. El segundo factor, al aumentar las dimensiones de los núcleos, aumenta a mayor velocidad que el primero y, al fin y al cabo, se transforma en factor preponderante. Se puede decir que la formación de un germen de la nueva fase exige una transición a través de «la barrera de potencial» relacionada con la energía superficial, lo cual es posible solamente para un germen bastante grande.

Hay una transición de fase que, desde este punto de vista, parece una excepción de la regla general, a

saber, la fundición de los cristales. En el calentamiento corriente de los cristales nunca se observa recalentamiento. Esto es debido solamente a que la superficie de todos los cristales se moja perfectamente por el líquido que se forma al fundirse los cristales. Por eso, las gotas de líquido que aparecen en la superficie del cristal, se extienden, así que la tensión superficial no obstaculiza en nada la fusión.

El recalentamiento de los cristales se puede obtener, si se calienta artificialmente el cristal desde dentro, y no desde fuera. Así, por ejemplo, haciendo pasar una corriente eléctrica por una varilla monocristalina de estaño intensamente aireada por fuera, la temperatura del interior de la varilla resultará más elevada que la de la superficie. Con ello se consigue un recalentamiento del interior del cristal de 1° o 2° antes de que empieza la fundición corriente de la superficie.

## § 100. Coloides

En algunos casos, la sustancia que no se disuelve en el líquido en cuestión, se difunde en el mismo en forma de pequeñas partículas que, no obstante, constan de muchas moléculas. La sustancia desmenuzada, o como se dice, *dispersada*, se denomina *fase dispersa*, y el medio en el cual se ha difundido, *fase o medio dispersante*. Si las dimensiones de las partículas son del orden de  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  cm, la mezcla se denomina *suspensión* o *emulsión*, según sean sólidas o líquidas las partículas; así, por ejemplo, la leche es una emulsión de grasa en agua.

Si las partículas son todavía menores, de unos  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  cm ( $10$ — $10^3$  Å), la mezcla se denomina *coloide*, *solución coloidal* o *sol*. En estas mezclas no es tan característico el número de moléculas que componen las partículas de la fase dispersa, como las dimensiones precisamente, de las mismas partículas. Así, en el coloide de oro en agua, cada partícula, de dimensiones de 100—500 Å, contiene millones de átomos de oro, mientras que en las soluciones de sustancias tan complejas como las albúminas, cada partícula del coloide puede contener una sola molécula. La fase dispersante puede ser tanto líquida como gaseosa. En el aire, por ejemplo, los coloides (*aerosoles*) pueden ser los humos y las nieblas. Pero los más importantes son los coloides con fase dispersante líquida, y sobre todo cuando esta fase es el agua (*hidrosoles*). Así, la mayoría de las sustancias que inter-

vienen en la formación de los organismos vegetales y animales, se hallan en éstos en forma de soluciones coloidales líquidas.

Las sustancias más distintas pueden formar soles: muchos compuestos orgánicos macromoleculares, o sea, de elevado peso molecular (albúminas, almidón, gelatina, etc.), los ácidos silícicos, el hidróxido de aluminio y otros. También se pueden obtener soles de metales, por ejemplo, de oro en agua.

Debido al alto grado de desmenuzamiento de la fase dispersa, la superficie total de sus partículas es muy grande; por eso, los fenómenos de superficie desempeñan un papel definitivo en la determinación de las propiedades de los coloides.

Por la tendencia de la tensión superficial de disminuir la superficie divisoria, las partículas de la fase dispersa tienden a unirse y precipitarse formando una masa densa. A esta tendencia se oponen las fuerzas de repulsión eléctrica: en el coloide, las partículas de la fase dispersa siempre están cargadas de electricidad, con la particularidad de que todas las partículas son cargas del mismo signo (que puede ser tanto positivo, como negativo). Ya sólo esta circunstancia impide la adhesión y precipitación de las partículas.

En las partículas coloidales la carga surge por la disociación electrolítica de las moléculas, o por la adsorción de iones del líquido circundante. Al añadir al coloide un electrólito cualquiera, los iones de este electrólito pueden compensar la carga de las partículas coloidales y hacerlas neutras eléctricamente. Esto causa una precipitación, o sea la denominada *coagulación*<sup>1)</sup> del coloide. La coagulación de los coloides también puede ocurrir por otras causas, por ejemplo, por calentamiento.

Por la estabilidad, los coloides se dividen en dos grupos. Unos coloides son estados estables de la sustancia y con dificultad se precipitan. A este grupo de coloides, denominados *liófilos*, pertenecen los hidrosoles de las albúminas, de la gelatina, de los ácidos silícicos, etc. Al coagularse el coloide liófilo, frecuentemente se transforma en una masa gelatinosa denominada *gel*. Además de sustancia de la fase dispersada, en el gel hay también considerable cantidad de disolvente: agua. El gel es una especie de red irregular de

<sup>1)</sup> En español también se denomina «gelación», «gelificación», «floculación» e incluso «speclización» y «coagelificación» (N. del T.)

partículas de sustancia disuelta en la cual hay moléculas del disolvente. Una particularidad característica de la transformación del sol liófilo en gel, es su reversibilidad: el gel, en condiciones adecuadas y después de haber embebido bastante cantidad de disolvente, de nuevo puede transformarse en sol. Los coloides del otro grupo, por el contrario, son estados metastables de la sustancia y fácilmente se precipitan. A este grupo de coloides, denominados *lió-fobos*, pertenecen, por ejemplo, los coloides de metales en agua. La coagulación de los coloides lió-fobos se produce con un precipitado denso y es un proceso irreversible: el gel precipitado ya no es tan fácil de volverlo al estado de coloide.



## § 101.

## Tracción

El trabajo realizado sobre un líquido (o gas) depende solamente de la variación del volumen, y no de la variación de la forma del recipiente en que se halla. Los líquidos se resisten a cambiar de volumen, pero no a variar de forma. Con esta propiedad está relacionado estrechamente el conocido *principio (ley) de Pascal*, característico para los líquidos, según el cual, la presión del líquido es la misma en todas las direcciones: si se comprime, digamos, un líquido con un émbolo, la misma presión transmitirá el líquido a todas las paredes del recipiente. En este caso, cualquier fuerza de la presión que se ejerce sobre el líquido y que éste transmite al recipiente, será siempre perpendicular a la superficie de la pared: en las condiciones de equilibrio no puede haber una fuerza tangente a la superficie, ya que no hay ninguna resistencia al cambio de forma del líquido que pueda equilibrarla.

Sin embargo, los sólidos se resisten tanto a la variación de volumen, como de forma; se resisten a cualquier *deformación*. Se deberá efectuar un trabajo incluso cuando se quiera variar solamente la forma del sólido, sin variar el volumen. Se puede decir que la energía interna del cuerpo depende no sólo del volumen, sino también de la forma. A ello se debe el que para los sólidos no sea justo el principio de Pascal. La presión transmitida por un sólido es distinta en diferentes direcciones. Las presiones que surgen en el cuerpo al deformarlo, se denominan *tensiones elásticas*. A diferencia de la presión del líquido, la fuerza de las tensiones elásticas del sólido puede tener cualquier dirección con respecto a la superficie sobre la que actúa.

La forma más simple de deformación de un sólido es la deformación por *simple tracción*. Esta surge en una varilla delgada (fig. 1, a) con un extremo fijo, si en el otro lleva aplicada una fuerza  $F$  que tiende a alargarla. Si la fuerza  $F$  va en sentido contrario, se produce la deformación por *simple compresión*. Obsérvese que según el principio de igualdad de la

acción y de la reacción, fijar el extremo de la varilla en una pared equivale a aplicarle al extremo fijo una fuerza igual y de sentido opuesto a la del extremo libre (fig. 1, b).

Las tensiones elásticas de la varilla se determinan por la magnitud  $F/S$  de la fuerza de tracción por  $1 \text{ cm}^2$  del área  $S$  de la sección transversal de la varilla. Designemos esta fuerza de tracción por  $p$ . Claro está que las tensiones serán iguales a lo largo de toda la

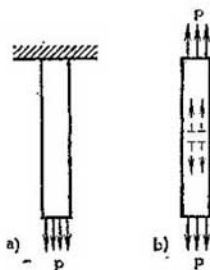


Fig. 1.

varilla. Esto significa que sobre cada elemento de longitud de la varilla actuarán, de parte de los elementos vecinos de la varilla, las mismas fuerzas de tracción  $p$  (fig. 1, b). Por eso es evidente que cada centímetro de longitud de la varilla se somete a la misma tracción, así que el alargamiento total de la varilla  $\delta l$  será proporcional a la longitud total de la misma. Dicho de otra manera, el alargamiento (unitario o por unidad de longitud)

$$\lambda = \frac{\delta l}{l_0}$$

(donde  $l_0$  es la longitud de la varilla antes de la deformación) es una magnitud independiente de la longitud de la varilla. Está claro que precisamente esta magnitud es el criterio del grado de deformación de cada parte del sólido.

Debido a la gran resistencia de los sólidos, las deformaciones que sufren a causa de las fuerzas exteriores, generalmente no son grandes. Efectivamente, pequeñas son las magnitudes de las variaciones unitarias de las dimensiones (deformaciones unitarias) de los sólidos, y en el caso de la simple tracción, el alargamiento unitario. Se puede decir que estas deformaciones son proporcionales a la magnitud de las

tensiones que las originan y, por consiguiente, a la magnitud de las fuerzas externas aplicadas al cuerpo. Este enunciado se denomina *ley de Hooke*. Para la simple tracción, la ley de Hooke expresa la proporcionalidad entre el alargamiento unitario  $\lambda$  y la tensión de tracción  $p$ . Se ha establecido escribir esta relación de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{p}{E},$$

donde el coeficiente  $E$  caracteriza el material del sólido y se denomina *módulo de elasticidad* o *de Young*. El alargamiento unitario  $\lambda$ , evidentemente, será una magnitud sin dimensiones. Por eso, las dimensiones del módulo  $E$  coinciden con las de  $p$ , es decir, el módulo de Young tiene las dimensiones de la presión. A continuación se dan los valores del módulo de Young (en millones de bares) de algunos materiales:

Iridio . . . . .	5,2	Cuarzo . . . . .	0,73
Aceros . . . . .	2,0—2,1	Plomo . . . . .	0,16
Cobre . . . . .	1,3	Hielo (a $-2^{\circ}\text{C}$ ) . .	0,03

No obstante, el módulo de Young no caracteriza por completo las propiedades del cuerpo con respecto a la deformación, o sea las denominadas *propiedades elásticas*. Esto ya se ve claramente en el caso de la tracción simple. El caso es que la tracción axial de la varilla está relacionada con la reducción de las dimensiones transversales: al alargarse la varilla, se hace más delgada. El módulo de Young, a la tensión dada, nos permite calcular el alargamiento unitario de la varilla; pero es insuficiente para determinar la contracción (en la tracción).

La contracción específica o coeficiente de contracción es proporcional a la tensión de tracción  $p$  y, por consiguiente al alargamiento unitario  $\lambda$ . El cociente entre la contracción específica y el alargamiento unitario es la magnitud característica del material en cuestión y se denomina *coeficiente* o *módulo de Poisson*; designémoslo con la letra  $\sigma$ . De esta manera, la contracción específica (por ejemplo, la reducción unitaria del diámetro de un alambre sometido a tracción) es

$$\sigma\lambda = \frac{\sigma p}{E}.$$

Más adelante se verá que el coeficiente de Poisson no

puede ser mayor de  $1/2$ . Para la mayoría de los materiales su valor es de 0,25 a 0,5. El valor de  $\sigma=0$  lo tienen los cuerpos porosos (por ejemplo, el corcho), que no varían las dimensiones transversales en la tracción.

De esta manera tenemos que la elasticidad de un sólido la caracterizan dos magnitudes:  $E$  y  $\sigma$ . No obstante hay que subrayar que en los razonamientos anteriores tácitamente se ha sobrentendido que el sólido es isótropo (generalmente se trata de materiales policristalinos), mientras que la deformación de un sólido anisótropo, monocristal, depende no sólo de la disposición de las fuerzas externas con respecto al cuerpo, sino también de la orientación de los ejes cristalográficos en el interior del mismo. Es natural que las propiedades elásticas de los cristales se caractericen por mayor cantidad de magnitudes que las de los cuerpos isótropos. Esta cantidad de magnitudes será tanto mayor, cuanto más inferior sea la simetría del cristal, variando desde 3, en el caso de los cristales cúbicos, hasta 21, en los cristales del sistema triclínico.

El trabajo realizado en la deformación de un cuerpo se acumula en éste en forma de *energía elástica*. Calculemos esta energía para una barra sometida a tracción. El trabajo producido por la fuerza de tracción  $F$  al aumentar la longitud de la barra en una magnitud infinitamente pequeña  $d(l_0\lambda)=l_0d\lambda$ , y, por lo tanto, el incremento de energía elástica, es

$$dU = F l_0 d\lambda.$$

Como  $F=Sp$  y  $p=E\lambda$ , colocando estos valores en la ecuación anterior y observando que el producto  $S l_0$  es el volumen  $V$  de la barra, obtenemos que

$$SE\lambda \cdot l_0 d\lambda = VE\lambda d\lambda = VE d \frac{\lambda^2}{2}.$$

De esto se deduce que si el alargamiento unitario de la barra varía desde cero hasta cierta magnitud  $\lambda$ , se efectúa un trabajo de  $\frac{1}{2} VE \lambda^2$ . En otras palabras, cada unidad de volumen de la barra deformada contiene la siguiente cantidad de energía elástica:

$$U = \frac{E\lambda^2}{2},$$

proporcional al cuadrado de la magnitud de la deformación. Se puede representar también de la siguiente

manera:

$$U = \frac{1}{2} \lambda p = \frac{p^2}{2E}.$$

La tracción simple pertenece a las deformaciones *homogéneas*, es decir, a las deformaciones en que todos los elementos de volumen del cuerpo se deforman de la misma manera. La *flexión* de una varilla fina está relacionada estrechamente con la tracción (o compresión), pero de deformación *heterogénea*. Es fácil comprender el carácter de esta deformación, si nos representamos una varilla combada formando una circunferencia. Antes de la flexión, la varilla era recta, así que la longitud de todas las «fibras» de un extremo a otro eran iguales. Después de la flexión ya no ocurre lo mismo. La longitud de cada fibra es de  $2\pi r$ , donde  $r$  es el radio de la circunferencia que forma la fibra; pero el radio de la varilla según la circunferencia interna es menor que el correspondiente a la externa. De ello se deduce claramente que mientras la parte interna de la varilla se comprime, la externa se extiende. Como no hay fuerzas laterales aplicadas a la superficie de la varilla, las tensiones elásticas actuarán solamente a lo largo de su longitud. Esto indica que en la flexión, en cada volumen elemental hay compresión o tracción simples, pero distintas para los diferentes elementos: las zonas más cercanas a la parte convexa de la varilla combada, se extienden, y las más cercanas a la parte cóncava, se comprimen.

## § 102.

## Deformación volumétrica

Las fórmulas de tracción simple son fáciles de generalizar aplicándolas a deformaciones homogéneas cualesquiera.

Sea una barreta en forma de paralelepípedo rectangular que se extiende o comprime por fuerzas que actúan por todos los lados, uniformemente distribuidas por cada una de sus caras (fig. 2). Estas fuerzas crearán en el cuerpo tensiones elásticas que, en el caso general, serán diferentes en las tres direcciones perpendiculares entre sí (según las tres aristas del paralelepípedo). Designémoslas por  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  y consideremos que los valores positivos corresponden a los esfuerzos de tracción, y los negativos, a los de compresión. Designemos las variaciones unitarias de las longitudes en estas direcciones (positivas en la tracción y

negativas en la compresión) mediante las letras  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ .

Consideremos esta deformación como resultado de tres tracciones simples consecutivas a lo largo de cada uno de los ejes. Así tendremos que en la tracción debida a la tensión  $p_x$ , el cuerpo se extenderá a lo largo de la

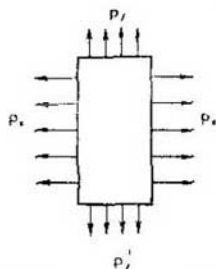


Fig. 2.

dirección  $x$  y se contraerá en las direcciones transversales  $y$  y  $z$ , verificándose que

$$\lambda_x = \frac{p_x}{E}, \quad \lambda_y = \lambda_z = -\sigma \lambda_x = -\frac{\sigma p_x}{E}.$$

Sumando las deformaciones correspondientes a las tres tracciones obtenemos las siguientes fórmulas:

$$\lambda_x = \frac{p_x - \sigma(p_y + p_z)}{E}, \quad \lambda_y = \frac{p_y - \sigma(p_x + p_z)}{E},$$

$$\lambda_z = \frac{p_z - \sigma(p_x + p_y)}{E}.$$

Hallamos también a qué es igual la variación del volumen del cuerpo al deformarse. El volumen de un paralelepípedo de aristas de longitud  $l_x, l_y, l_z$  es  $V = l_x l_y l_z$ . En forma logarítmica esta expresión será:

$$\ln V = \ln l_x + \ln l_y + \ln l_z,$$

que diferenciando nos da:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta l_x}{l_x} + \frac{\delta l_y}{l_y} + \frac{\delta l_z}{l_z}.$$

Los tres términos de esta suma son los alargamientos unitarios según los correspondientes ejes. Por eso,

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z,$$

es decir, la variación unitaria del volumen es igual a la suma de los alargamientos unitarios según tres direcciones perpendiculares entre sí.

Colocando en esta ecuación los valores de  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$ , hallados arriba, obtenemos que

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{1-2\sigma}{E} (p_x + p_y + p_z).$$

Veamos algunos interesantes casos particulares de deformaciones homogéneas.

Si un cuerpo se somete a iguales esfuerzos de tracción, o de compresión, por todos los lados, es decir, si las tensiones elásticas del mismo son iguales en todas las direcciones ( $p_x = p_y = p_z$ ), serán iguales también las variaciones unitarias de las dimensiones del cuerpo ( $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ ). Esta deformación se denomina *tracción* (o *compresión*) *volumétrica* o *multilateral*. En este caso tenemos que

$$\lambda = \frac{1-2\sigma}{E} p,$$

y la variación unitaria del volumen será

$$\frac{\delta V}{V} = 3\lambda = \frac{p}{K},$$

donde el coeficiente  $K$  tiene el siguiente valor

$$K = \frac{E}{3(1-2\sigma)},$$

y se denomina *módulo de compresibilidad*. La magnitud inversa ( $1/K$ ) evidentemente coincidirá con el coeficiente de compresibilidad

$$\kappa = \frac{1}{V} \left| \frac{dV}{dp} \right|,$$

que hemos estudiado en el § 58. Así tenemos que la fórmula obtenida relaciona la compresibilidad corriente del sólido con su módulo de Young y coeficiente de Poisson.

La energía elástica acumulada en el sólido (por unidad de volumen), en la compresión volumétrica será

$$U = \frac{1}{2} (\lambda_x p_x + \lambda_y p_y + \lambda_z p_z) = \frac{3}{2} \lambda p = \frac{K \lambda^2}{2} = \frac{p^2}{2K}.$$

En todos los cuerpos, la magnitud  $K$  debe ser positiva: el volumen del cuerpo aumenta en la tracción y disminuye en la compresión. En el § 70 se ha indicado que los cuerpos de volumen inversamente proporcional a la presión, serían absolutamente inestables,

por lo tanto no pueden existir en la naturaleza. Esto también se ve de la fórmula de la energía elástica acabada de deducir: si  $K < 0$ , esta energía sería negativa, pero como el sistema mecánico tiende a pasar al estado de mínima energía potencial, este cuerpo tendería espontáneamente a deformarse indefinidamente. Siendo  $K$  positivo, tendremos que también  $1 - 2\sigma > 0$ ; por consiguiente

$$\sigma < \frac{1}{2},$$

es decir, el coeficiente de Poisson no puede ser mayor de  $1/2$ .

Veamos también la compresión de una barreta retenida entre paredes laterales tan rígidamente, que se puedan considerar invariables las dimensiones transversales (fig. 3). En este caso se dice que *la compresión es unilateral*.

Sea la dirección de la compresión según el eje  $x$ . Debido a la reacción de las paredes impidiendo la extensión lateral de la barreta, en esta surgen las tensiones transversales  $p_y$  y  $p_z$ . Sus magnitudes se determinarán de la condición de invariabilidad de las dimensiones de la barreta a lo largo de los ejes  $y$  y  $z$  ( $\lambda_y = \lambda_z = 0$ ), siendo así que, por razones de simetría es evidente que  $p_y = p_z$ . Escribiendo

$$\lambda_y = \frac{\nu_y - \sigma(p_x + p_z)}{E} = \frac{\nu_y(1 - \sigma) - \sigma p_x}{E} = 0,$$

hallamos que las tensiones transversales se relacionan con las presiones  $p_x$  mediante las igualdades

$$p_y = p_z = \frac{\sigma}{1 - \sigma} p_x.$$

La compresión axial de la barreta se determina con la fórmula

$$\lambda_x = \frac{\nu_x - \sigma(p_y + p_z)}{E} = \frac{1 - \sigma - 2\sigma^2}{E(1 - \sigma)} p_x.$$

### § 103.

#### Deslizamiento

En la compresión volumétrica, la forma del cuerpo permanece semejante a sí misma, cambiando solamente el volumen del cuerpo. También son de gran interés las deformaciones de carácter inverso, en las cuales varía sólo la forma, pero no el volumen del



cuerpo. Estas deformaciones se denominan *de deslizamiento* o *de cortadura*.

La invariabilidad del volumen significa que

$$\frac{\delta V}{V} = \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z = 0.$$

De aquí que

$$p_x + p_y + p_z = 0.$$

Colocando  $p_y + p_z = -p_x$  en la fórmula

$$\lambda_x = -\frac{p_x - \sigma(p_y + p_z)}{L},$$

hallamos que el alargamiento (o acortamiento) unitario a lo largo de una arista cualquiera de la barreta y la tensión que actúa en la misma dirección, se relacionan mediante la fórmula

$$\lambda_x = \frac{1 + \sigma}{E} p_x.$$

En esta relación entra la magnitud  $E/(1 + \sigma)$ . Esta magnitud dividida por 2 se denomina *módulo de rigidez G*

$$G = \frac{E}{2(1 + \sigma)}.$$

La manera más fácil de efectuar la deformación de deslizamiento es aplicar a la barreta fuerzas tangentes a la superficie de la misma, y no perpendiculares,

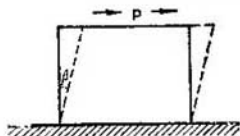


Fig. 4.

Supongamos que la cara inferior de la barreta esté fija e inmóvil, y en la cara superior se aplican fuerzas que actúan en su plano. Las tensiones dirigidas de esta manera se denominan *de deslizamiento*, *tangenciales* o *de cortadura*. Bajo la acción de estas fuerzas el paralelepípedo se inclina como se indica en la fig. 4. El ángulo de inclinación  $\beta$ , denominado *ángulo de deslizamiento*, siendo pequeñas las deformaciones, que son las que nosotros examinamos, es una magnitud pequeña. Como primera aproximación se

puede considerar que la altura del paralelepípedo no varía; por consiguiente, tampoco varía el volumen, es decir, tenemos realmente la deformación de deslizamiento. Se puede demostrar que el ángulo de deslizamiento  $\beta$  está relacionado con la magnitud  $p$  del esfuerzo cortante (fuerza cortante por  $\text{cm}^2$ ) mediante la ecuación

$$\beta = \frac{p}{G}.$$

Lo mismo que el módulo de compresibilidad, el de rigidez debe ser una magnitud positiva (sólo en este caso será positiva la energía elástica acumulada por el cuerpo sometido a la deformación de deslizamiento). De esto se deduce que  $1 + \sigma > 0$ , es decir,  $\sigma > -1$ . Considerando la desigualdad  $\sigma < 1/2$  obtenida en el párrafo anterior, se puede decir que los valores del coeficiente de Poisson para todos los cuerpos deben hallarse entre los límites

$$-1 < \sigma < 1/2.$$

Estas condiciones son las únicas que se desprenden de las exigencias generales de la estabilidad mecánica del sólido. De esta manera se ve que, en principio, podrían existir cuerpos con valor negativo de  $\sigma$ . La barra hecha de esta clase de material debería extenderse en la simple tracción, y no contraerse, como se ha supuesto en el § 101. No obstante, en la naturaleza no se conocen cuerpos de tales propiedades, así que, en realidad, el coeficiente de Poisson varía sólo entre los límites desde 0 hasta 1/2. En los materiales como la goma, que toleran con más facilidad la variación de la forma que la del volumen, los valores de este coeficiente se aproximan más a 1/2; el módulo de compresibilidad es grande en comparación con el de rigidez.

El deslizamiento examinado de la barra rectangular es una deformación homogénea. Una deformación de deslizamiento puro, pero no homogéneo, es la torsión de una barra. Esta se produce, si se fija un extremo de la barra y se tuerce el otro extremo. En este caso, distintas secciones de la barra girarán en diferentes ángulos respecto de la base fija. Como con ello no varía la altura ni el área de la sección de la barra, tampoco variará el volumen.

Es fácil determinar cómo se distribuye la deformación de deslizamiento en la torsión, según el volumen

de la barra. Veamos una barra de sección circular de radio  $R$  y supongamos que la base superior gira con respecto a la inferior en cierto ángulo  $\varphi$  (fig. 5). Cada una de las generatrices  $AB$  de la superficie cilíndrica de la barra se transformará en una línea inclinada  $AB'$ . Como la distancia  $BB'$  es igual a  $R\varphi$ , el pequeño ángulo de deslizamiento  $\beta$  en la superficie de la barra será

$$\beta \approx \operatorname{tg} \beta = \frac{R\varphi}{l},$$

donde  $l$  es la longitud de la barra. Razonando de la misma manera para el caso de una superficie cilín-

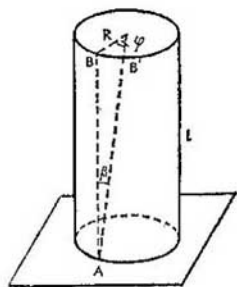


Fig. 5.

drica de radio  $r < R$ , se halla que sus elementos también están sometidos a un deslizamiento, pero el ángulo es

$$\beta_r = \frac{r\varphi}{l},$$

menor que el ángulo de deslizamiento  $\beta$  en la superficie de la barra. De esta manera, en la torsión, distintos elementos de la viga sufren diferente deslizamiento y éste será tanto menor, cuanto más cerca del eje de la viga se halle el elemento.

A consecuencia de la deformación, en la barra torcida surgen fuerzas elásticas que equilibran las fuerzas exteriores aplicadas. Como los elementos de la barra pueden girar alrededor del eje de la misma, la ecuación de equilibrio, como se sabe de la Mecánica, se reducirá a la igualdad de los momentos de las fuerzas elásticas y de las fuerzas aplicadas. De esto se deduce que la magnitud de la deformación de torsión debe determinarse por el momento de las fuerzas aplica-

das con respecto al eje de la barra, denominado *momento de torsión*. A pequeñas deformaciones (cuando es pequeño el ángulo de deslizamiento  $\beta$ ), es justa la ley de Hooke y el ángulo de torsión de la barra es proporcional al momento de torsión.

Para medir el momento de torsión se puede utilizar la relación entre el ángulo de torsión y el momento de torsión. Este método de medición del momento de torsión se utiliza ampliamente en Física, en la denominada *balanza de torsión*. En vez de «barra» se usan generalmente delgados hilos de cuarzo (de 1 a 100  $\mu$  de espesor), de gran sensibilidad y solidez. El ángulo de torsión se mide según el desplazamiento del rayo luminoso reflejado de un espejo fijado en el hilo. Con esta balanza se pueden medir momentos extremadamente pequeños. El límite natural de la sensibilidad de la balanza lo determinan solamente las oscilaciones caóticas espontáneas de la misma, que se producen por las inevitables fluctuaciones térmicas (análogas al movimiento browniano). Así, por ejemplo, la amplitud de las oscilaciones de fluctuación de la balanza de torsión con un hilo de cuarzo de 10 cm de longitud y 1  $\mu$  de espesor a la temperatura ambiente, es de unas cuantas fracciones de minuto de ángulo.

#### § 104.

#### Plasticidad

Entre las deformaciones de compresión o de tracción y de deslizamiento hay una diferencia esencial que se puede explicar razonando como sigue.

Examinemos un cuerpo cualquiera sometido a un esfuerzo cortante. Sea, por ejemplo, un cubo de cualquier material e introducido en un estuche rígido de forma de paralelepípedo truncado y de igual volumen. Debido al deslizamiento, el cuerpo poseerá cierta reserva de energía elástica.

Es fácil ver que la disposición de los átomos del cubo deformado no es ventajosa desde el punto de vista energético. En otras palabras, esta disposición no responde al equilibrio estable (para la forma considerada del cuerpo). Efectivamente, supongamos que el estuche está lleno de la misma sustancia que la del cubo, pero fundida. Después de enfriarla se obtendrá un cuerpo para el cual la forma del estuche será la natural, y la del cubo, no lo será. A la nueva disposición de los átomos le corresponderá, evidentemente,

una menor energía, ya que no habrá energía de deslizamiento.

Se ve que la deformación de deslizamiento, en realidad, es inestable, ya que dentro de los mismos límites en que se halla el cuerpo deformado, se pueden distribuir los átomos de manera que la energía del cuerpo sea menor.

Está claro que esta conclusión se refiere solamente al deslizamiento y no a la compresión volumétrica. En la compresión, la causa de la aparición de la energía elástica es la variación del volumen del cuerpo, y por eso no se puede eliminar con ningún desplazamiento de los átomos en el interior del mismo volumen.

Si en la deformación (deslizamiento) del cuerpo se produjese un cambio de disposición de los átomos en el mismo que eliminara la energía elástica, al retirarle las cargas externas, el cuerpo conservaría la deformación sin adquirir el aspecto primitivo. Estas deformaciones que se conservan después de cesar la acción de las fuerzas exteriores, se denominan *deformaciones plásticas*.

Resulta que si las tensiones no son muy grandes, no se producen deformaciones plásticas. Al cesar la acción de las fuerzas exteriores, desaparece la deformación. Precisamente estas deformaciones se denominan *elásticas*, y todo lo dicho en los párrafos anteriores de este capítulo se refiere solamente a estas deformaciones.

Cada cuerpo posee una magnitud determinada de transición de la tensión, a partir de la cual en el cuerpo se produce la deformación plástica. Esta magnitud se denomina *límite de elasticidad* o *límite elástico*. A tensiones menores que ésta, al cesar la acción de la carga, el cuerpo recobra el estado inicial; a mayores tensiones, al cesar la carga, en el cuerpo se conservan deformaciones plásticas permanentes.

El valor del límite de elasticidad no depende solamente de la sustancia del cuerpo. Varía intensamente según el modo de preparar la probeta, de la elaboración preliminar, de que lleve impurezas, etc. Por ejemplo, el límite de elasticidad de los monocristales de aluminio es solamente de  $4 \text{ kgf/cm}^2$ , y el del aluminio comercial, de  $1000 \text{ kgf/cm}^2$ . El límite de elasticidad del acero al carbono con tratamiento térmico llega a ser de  $6500 \text{ kgf/cm}^2$ .

El límite de elasticidad es muy pequeño en comparación con el módulo de rigidez. Por eso, la magnitud

límite de la deformación pasada la cual se produce la plasticidad, es muy pequeña. Por ejemplo, el módulo de rigidez del aluminio es igual a  $2,5 \cdot 10^8$  kgf/cm<sup>2</sup>. Esto indica, por ejemplo, que los monocristales de aluminio son elásticos solamente hasta las deformaciones unitarias  $\lambda = 4 / (2,5 \cdot 10^8) \sim 10^{-8}$ . El acero es elástico hasta  $\lambda \sim 10^{-2}$ .

La propia deformación plástica influye en la magnitud del límite de elasticidad del cuerpo: si se somete al cuerpo a una deformación plástica, el límite de elasticidad se eleva. Este fenómeno se denomina *endurecimiento*. Así, por ejemplo, el límite de elasticidad del monocristal de cinc es tan insignificante, que se puede doblar fácilmente con los dedos; pero desdoblarlo ya es difícil, porque el límite de elasticidad se ha elevado debido al doblamiento. En el fenómeno de endurecimiento se basa, en particular, la variación de las propiedades del metal al elaborarlo en frío, elaboración que consiste en la deformación plástica del metal por uno u otro método.

Gracias al endurecimiento, el cuerpo solicitado por tensiones superiores al límite de elasticidad, no se rompe. Sufrirá una deformación plástica que aumentará hasta que las variaciones originadas por ella no igualen al límite de elasticidad con la tensión causada por las fuerzas exteriores. Se puede decir que el límite de elasticidad será igual a la tensión que ha originado la última deformación plástica del cuerpo.

En la fig. 6 se representa esquemáticamente la dependencia entre la tensión  $p$  que actúa en el cuerpo, y la magnitud de la deformación  $\lambda$ . Si la tensión es menor que la correspondiente al límite de elasticidad,  $p_0$ , la deformación será elástica y se subordinará, con mayor o menor exactitud, a la ley de Hooke, según la cual  $\lambda$  es proporcional a  $p$ . Esta dependencia viene representada en el dibujo por el segmento de recta  $OA$ .

Cuando la tensión supera el valor de  $p_0$ , en el cuerpo aparece una deformación plástica y la dependencia entre  $\lambda$  y  $p$ , al aumentar la tensión, se representa mediante la curva  $AB$ . Supongamos que, alcanzado cierto punto  $A'$  de esta curva, se empiece a disminuir  $p$ . El valor  $p = p'_0$  correspondiente al punto  $A'$ , es al mismo tiempo el límite de elasticidad del cuerpo alcanzado durante el endurecimiento al aumentar la carga. Por eso, al disminuir  $p$ , no se producirá una nueva deformación plástica y se seguirá la recta  $A'O'$  paralelamente al segmento  $AO$  de la línea  $OB$ . Cuan-

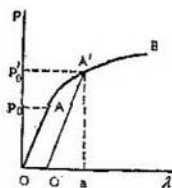


Fig. 6.

do la tensión sea igual a cero, se conservará determinada deformación  $\lambda_{pl.}$ , que es la deformación plástica. La deformación total en el punto  $A'$  se puede representar como la suma de las partes plástica,  $\lambda_{pl.} = OO'$ , y elástica,  $\lambda_{el.} = O'a$ .

Si de nuevo se aumenta la tensión, hasta alcanzar el valor  $p_0'$ , se seguirá la misma recta  $O'A'$ . Al sobrepasar el umbral  $p_0'$ , nos trasladamos de la recta  $O'A'$  a la curva  $A'B$  y se aumenta la deformación plástica. En este caso se eleva de nuevo el límite de elasticidad. No obstante, con el aumento de la deformación plástica no crece indefinidamente el límite de elasticidad. Hay cierto valor máximo del límite de elasticidad que no puede ser superado. Se denomina *límite de fluencia*, *límite aparente de elasticidad* o *punto de fluencia*. Bajo la acción de una tensión igual al límite de fluencia, el cuerpo aumentará indefinidamente la deformación, fluirá como un líquido. Así, por ejemplo, aplicando grandes presiones a un metal, se le puede hacer fluir a chorro a través de un orificio del cilindro de una prensa hidráulica.

Evidentemente, en ninguna clase de deformaciones (excepto la de compresión volumétrica, claro está), pueden surgir tensiones superiores al límite de fluencia.

Se sobrentiende que el límite de fluencia no siempre se puede alcanzar, ya que el cuerpo se puede romper mucho antes. Para observar la fluidez es conveniente utilizar tales deformaciones como la compresión unilateral o la torsión. Por el contrario, la simple tracción acarrea fácilmente la rotura (ruptura) del cuerpo. En la rotura influyen altamente las pequeñísimas grietas, frecuentemente microscópicas. Estas grietas pueden estar tanto en la superficie, como en el interior del cuerpo, por ejemplo, entre los granos de un cuerpo policristalino. Estas grietas actúan como palancas que crean una gran concentración de las fuerzas externas aplicadas al cuerpo: las tensiones elásticas junto al vértice agudo de una grieta, alcanzan fácilmente valores lo suficientemente grandes para la rotura ulterior de los enlaces atómicos y prolongación de la grieta, que al fin y al cabo conduce a la rotura total del cuerpo. La importancia del estado de la superficie del cuerpo en la rotura, se ve claramente en el experimento con los cristales de la sal de roca: si se sumerge el cristal en el agua, la sal de la superficie se disuelve, con la particularidad de que las grietas de la superficie se alisan y la sal de roca sumergida es con-

siderablemente más difícil de romper que los cristales que se hallan en el aire.

La deformación plástica cerca de los vértices de las grietas puede suavizar estos vértices, con lo cual, en cierto grado, evita la concentración de las tensiones elásticas junto a los mismos. En este sentido, la plasticidad desempeña un papel positivo en la resistencia del cuerpo a la rotura. La importancia de este factor se ve en la dependencia de la fragilidad de los metales respecto de la temperatura. Así, por ejemplo, el acero, que con dificultad se rompe a la temperatura habitual, es muy frágil a temperaturas bajas. Este fenómeno está relacionado en grado considerable con la reducción de la plasticidad al descender la temperatura, de lo cual hablaremos en el § 106.

### § 105. Defectos en los cristales

Ya el propio hecho de depender en alto grado las propiedades plásticas de un cuerpo del tratamiento, de las impurezas, etc., indica la estrecha relación de estas propiedades con las peculiaridades de la estructura cristalina de los cuerpos reales, peculiaridades que diferencian los cristales reales de los ideales.

Se dice que las alteraciones de la estructura cristalina ideal son *defectos* de los cristales. El tipo más simple de defectos (que se puede denominar puntual), consiste en la falta de un átomo en el nudo de la red (hueco), en la sustitución del átomo («regular» o «correspondiente» del nudo por otro extraño (átomo de impureza), en la introducción de un átomo de más en el espacio entre los nudos (átomo intersticial), etc. La alteración de la regularidad de la estructura de la red se extiende a pequeñas distancias, del orden de unas cuantas distancias nodales, alrededor del punto considerado.

No obstante, en las propiedades mecánicas de los sólidos tienen mayor importancia otra clase de defectos, que se pueden denominar lineales, ya que la alteración de la regularidad de la estructura de la red cristalina se concentra alrededor de ciertas líneas. Estos defectos se denominan *distocaciones*.

La dislocación representada en la fig. 7 se puede considerar como un defecto de la red originado por haber en ella un semiplano cristalino de más entre dos planos (caras o capas de átomos) «regulares». La línea de dislocación, que en el caso considerado se denomina



*línea de dislocación de borde*, es una recta perpendicular al plano del dibujo, señalada en el mismo con el signo  $\perp$ ; la capa de átomos «de más» se halla situada sobre este signo. Esta dislocación se puede considerar también como resultado del deslizamiento de la

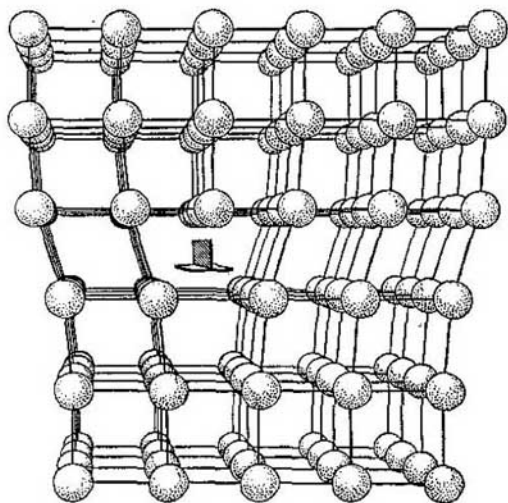


Fig. 7.

parte superior del cristal, representado esquemáticamente en la fig. 8, *a*, en la magnitud de una distancia nodal (fig. 8, *b*).

Otro tipo de dislocación se puede concebir claramente como resultado de «cortar» la red según un semiplano y deslizar después las dos partes de ambos lados del corte una al encuentro de la otra y a una distancia de un intervalo de fila paralelamente al borde del corte. Esta dislocación se denomina *dislocación en espiral* (V. la línea de trazos de la fig. 9). En esta dislocación, los planos cristalinos de la red se transforman en superficies helicoidales (a manera de una escalera de caracol sin peldaños).

En la dislocación de borde, la dirección del deslizamiento es perpendicular a la línea de dislocación, y en la dislocación en espiral, paralela a la misma. Entre estos dos casos extremos puede haber cualquier caso intermedio. No es obligatorio que las líneas de dislo-

cación sean rectas: pueden ser curvas, incluso formar lazos.

Hay distintos métodos para observar directamente la dislocación. Por ejemplo, en los cristales transparentes se consigue observar creando soluciones sólidas sobre-

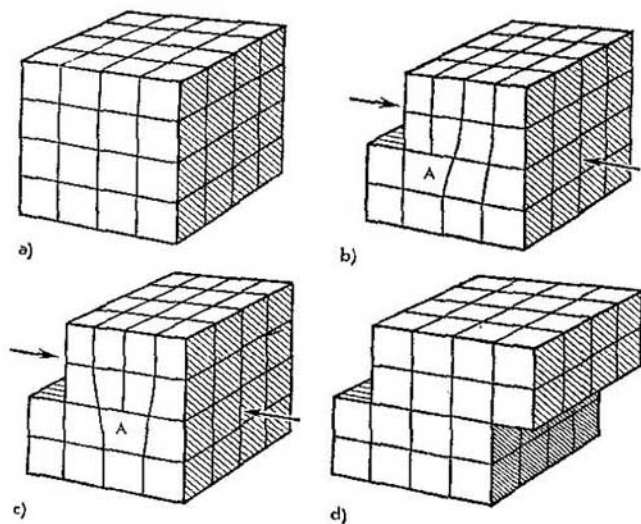


Fig. 8.

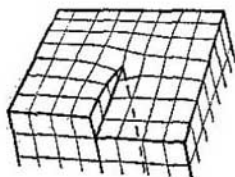


Fig. 9.

saturadas de determinadas sustancias. Los átomos de la mezcla tienden a precipitarse en forma de partículas coloidales y el crecimiento de estas partículas se produce predominantemente en los lugares en que se ha alterado la estructura fundamental de la red y, por consiguiente, las partículas coloidales de la mezcla se concentran a lo largo de las líneas de disloca-

ción haciéndolas visibles. Otro método se basa en mordere químicamente la superficie del cristal con reactivos especiales. La superficie se destruye más fácilmente en los lugares en que se ha alterado la estructura del cristal. Esto acarrea la formación de hoyos

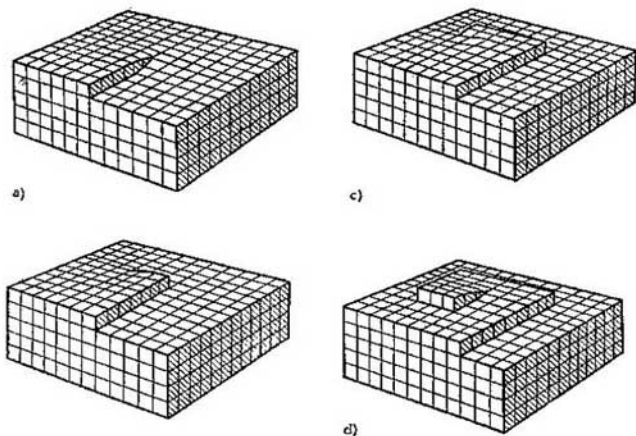


Fig. 10.

visibles en los puntos donde las líneas de dislocación salen a la superficie del cristal.

Las dislocaciones en espiral frecuentemente desempeñan un papel determinante en el crecimiento de los cristales a partir de la fase líquida o del vapor sobresaturado.

En el § 99 se ha explicado de qué manera el surgimiento de una nueva fase en el seno de la vieja debe empezarse con la formación de núcleos cristalinos. Una cosa análoga debería ocurrir en el crecimiento del cristal. La creación de una nueva capa de átomos en una superficie regular ideal del cristal no puede empezar simplemente depositándose sobre ella distintos átomos: estos átomos con vecinos solamente por un lado, se hallarían en condiciones energéticas muy desfavorables y no se mantendrían en la superficie. El núcleo o centro de cristalización estable de la nueva capa de átomos sobre la superficie del cristal debe contener ya bastante átomos; pero el surgimiento casual de un núcleo de éstos ocurre muy raras veces. Si a la superficie del cristal sale el extremo de una

dislocación en espiral, se tendrá en esta superficie un peldaño ya preparado (de altura igual al espesor de una capa atómica), al cual pueden adherirse fácilmente nuevos átomos, y con ello no habrá necesidad de que surjan nuevos núcleos. La velocidad de adhesión de los nuevos átomos es aproximadamente igual a todo lo largo del borde del peldaño. Esto conduce a que el cristal crezca en espiral, como se indica esquemáticamente en los dibujos sucesivos de la fig. 10, *a-d*. En este caso siempre se conserva un peldaño libre en la superficie del cristal y su crecimiento puede continuarse indefinidamente. La velocidad de este crecimiento es inmensamente mayor que la del proceso de formación de un núcleo de cristalización.

### § 106.

#### Naturaleza de la plasticidad

En la superficie de una probeta monocristalina sometida a la deformación plástica de deslizamiento, frecuentemente se puede observar un sistema de líneas paralelas. Estas líneas son las huellas de intersección de la superficie del cuerpo con los planos de deslizamiento, según los cuales unas partes del cristal, consideradas como un todo, resbalan con respecto a las partes vecinas. De esta manera tenemos que la deformación plástica posee un carácter heterogéneo: en el deslizamiento tienen lugar grandes desplazamientos solamente según planos relativamente alejados entre sí, mientras que las partes del cristal que se hallan entre estos planos, casi no se deforman. En la fig. 11 se representa el esquema de deformación de un cuerpo efectuada con estos deslizamientos.

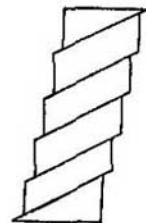


Fig. 11.

La disposición de los planos de deslizamiento está relacionada con la estructura de la red cristalina. En cualquier cristal, el deslizamiento se produce generalmente según determinados planos reticulares. Por ejemplo, en el cristal de NaCl, es el plano (110), en los cristales metálicos de la red cúbica de caras centradas, son los planos (111).

¿Cuál es el mecanismo de resbalamiento de una parte del cristal con respecto a la otra? Si se efectuase al mismo tiempo por todo el plano de deslizamiento, se necesitarían tensiones muy grandes. El paso de una disposición equilibrada de átomos a otra (digamos, de la representada en la fig. 8, *a*, a la de la fig. 8, *d*) debe efectuarse mediante una gran deformación elástica, en la cual los desplazamientos relativos (en

la región cercana al plano de deslizamiento) lleguen a ser del orden de la magnitud  $\lambda \sim 1$ . Para ello se necesitarían tensiones del orden de la magnitud del módulo de rigidez  $G$ .

De hecho, el límite de elasticidad de los cuerpos reales es habitualmente  $10^2$ — $10^4$  veces menor que su respectivo módulo de rigidez, es decir, para efectuar el deslizamiento se necesitan esfuerzos relativamente pequeños. Esto se explica por que en realidad, el deslizamiento se efectúa a costa del desplazamiento de las dislocaciones de los cristales.

El esquema más simple de este mecanismo se representa en las posiciones sucesivas de la fig. 8, *a* — *d*. Si en el cristal hay una dislocación de borde, que pase por el punto *A* perpendicular a la cara anterior del cristal, como resultado del desplazamiento por el plano de deslizamiento desde el borde izquierdo al derecho del cuerpo, se produce el deslizamiento de la parte superior del cristal con respecto a la inferior en una distancia nodal de la red. El desplazamiento de la dislocación está relacionado solamente con una relativamente pequeña reestructuración de la red que atañe solo a los átomos que se hallan cerca de una línea. Este proceso se puede ilustrar comparándolo con el desplazamiento de los pliegues de una alfombra: el pliegue se desplaza con mayor facilidad que toda la alfombra, pero al desplazar el pliegue de un extremo a otro de la alfombra, se produce cierto deslizamiento de toda ella.

Así tenemos que la plasticidad de un sólido está relacionada con la presencia de dislocaciones en el mismo y con la posibilidad de desplazarse libremente estas dislocaciones. No obstante, este desplazamiento puede frenarse con diferentes obstáculos, por ejemplo, mediante los átomos de impurezas disueltos en la red o las pequeñísimas inclusiones sólidas que hay en el cuerpo. Las dislocaciones se frenan también al cruzarse entre sí, lo mismo que al cruzarse con los límites de los granos, en el caso de un cuerpo policristalino. Al mismo tiempo, la interacción de las dislocaciones entre sí y con otros defectos, conduce a que surjan nuevas dislocaciones. Estos procesos son muy esenciales, ya que son los que mantienen el desarrollo de la deformación plástica. En caso contrario la deformación cesaría en cuanto se «hubiesen utilizado» todas las dislocaciones del cuerpo.

El número de dislocaciones del cuerpo se caracteriza por su densidad, es decir, por el número de líneas de

dislocación que atraviesan la unidad de superficie en el interior del cuerpo. Este número puede ser muy diferente, variando desde  $10^2$ — $10^3$   $\text{cm}^{-2}$  en los monocristales más puros, hasta  $10^{11}$ — $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  en los metales muy deformados (tratados en frío)

De lo dicho se desprende claramente que los menos resistentes, es decir, los de menor límite de elasticidad, serán los monocristales puros, cuya densidad de líneas de dislocación es relativamente pequeña, de modo que las dislocaciones prácticamente no se estorban en su movimiento. El endurecimiento del material se puede conseguir disolviendo en el mismo impurezas o precipitando sólidas inclusiones microscópicas, disminuyendo las dimensiones de los granos. Por ejemplo, la solidez del hierro aumenta, en distintas clases de aceros, disolviendo en el mismo átomos de carbono o precipitando en el proceso de solidificación inclusiones microscópicas de carburo de hierro. La propia deformación plástica destruye la red cristalina aumentando la cantidad de defectos en los cristales y, con ello, obstaculizando el desplazamiento ulterior de las dislocaciones. En ello está la naturaleza del fenómeno de endurecimiento en la deformación, incluida la naturaleza del endurecimiento de los metales mediante el tratamiento en frío.

No obstante, el endurecimiento conseguido con la deformación plástica, no se conserva indefinidamente. El estado más estable del cuerpo no es el del cristal destruido, sino el del cristal ideal, que es el estado más equilibrado del sólido. Por eso, con los cristales destruidos se produce el fenómeno de *recristalización*. Los defectos estructurales «se enmiendan», los granos del cuerpo policristalino crecen, los mayores a costa de los menores, con lo cual se obtiene un agregado más perfecto y menos sólido. La recristalización será tanto más rápida, cuanto más elevada sea la temperatura. Se produce a mayor intensidad a temperaturas relativamente elevadas, sobre todo a temperaturas no muy distantes del punto de fusión (en particular, en el recocido de los metales). A bajas temperaturas, cesa prácticamente la recristalización. Debido a la recristalización, el endurecimiento se liquida poco a poco, y si el cuerpo se halla sometido a una carga constante, fluye lentamente.

La temperatura también influye intensamente en el desplazamiento de las dislocaciones. Como este movimiento está relacionado con el vencimiento de las barreras de potencial por parte de los átomos (en su

redistribución cerca de las líneas de dislocación); éste representará un proceso del tipo de activación (compárese lo dicho en el § 91) y por eso, el descenso de la temperatura lo detiene rápidamente, con lo cual disminuye la plasticidad del cuerpo.

Los métodos arriba descritos para elevar la solidez del material se basan en la creación de dificultades al movimiento de las dislocaciones. También se puede conseguir mediante un método de endurecimiento opuesto: creando un monocristal absolutamente sin dislocaciones.

En principio, un cristal de esta clase debe poseer el máximo límite posible de elasticidad: la deformación plástica se podría efectuar solamente mediante resbalamientos simultáneos por todas las superficies de los planos, con lo cual, como ya se ha indicado, exigiría la aplicación de enormes tensiones.

A este ideal se aproximan *los filamentos* o cristales filiformes cuyo espesor es de micras. Los filamentos se obtienen tanto de los metales como de sustancias no metálicas y por distintos métodos, por ejemplo, precipitando los vapores de metales puros ligeramente sobresaturados a las temperaturas correspondientes en un medio gaseoso inerte, precipitando lentamente las sales de las soluciones, etc.

En muchos casos, según parece, el crecimiento de estos cristales se efectúa alrededor de aisladas dislocaciones en espiral, como se ha descrito en el § 105. La dislocación dispuesta a lo largo del eje del filamento, no influye, al someter el hilo a tracción, en las propiedades mecánicas y el cristal se comporta prácticamente como ideal.

Como se deduce claramente de lo expuesto, todas las descritas propiedades de la plasticidad se refieren solamente a los cuerpos cristalinos. Los amorfos, como, por ejemplo, el vidrio, no son capaces de deformarse plásticamente. Estos cuerpos se dice que son *frágiles* o *quebradizos*. Las diferencias, con respecto a los fenómenos elásticos, que tienen lugar en estos cuerpos, se reducen bien a la rotura, bien a la lenta fluencia debida a la acción prolongada de las fuerzas, ya que los cuerpos amorfos son líquidos de gran viscosidad.

## § 107.

### Rozamiento de sólidos

El resbalamiento se un sólido por la superficie de otro siempre va acompañado de una transformación de la energía cinética del mismo en calor, debido a lo cual

el movimiento del cuerpo va frenándose gradualmente. Desde el punto de vista puramente mecánico, este fenómeno se puede describir como la aparición de cierta fuerza que obstaculiza el movimiento, fuerza denominada *de rozamiento, de fricción o de frotamiento*. Desde el punto de vista físico, el rozamiento es el resultado de complejos procesos en las superficies de rozamiento de los cuerpos.

La experiencia demuestra que el rozamiento entre dos sólidos (rozamiento de Coulomb o seco) generalmente se subordina a leyes muy sencillas. Resulta que la fuerza total de rozamiento,  $F_r$ , que actúa entre dos cuerpos que se desplazan, es proporcional a la fuerza  $N$  con que se comprimen los cuerpos, y no depende del área de la superficie de contacto de los mismos ni de la velocidad del movimiento:

$$F_r = \mu N.$$

La magnitud  $\mu$  se denomina *coeficiente de rozamiento* y depende solamente de las propiedades de las superficies de rozamiento. Esta ecuación generalmente se cumple en un amplio margen de condiciones experimentales (magnitudes de la carga y velocidades de resbalamiento); pero se observan infracciones de la misma.

El rozamiento depende esencialmente del método de elaboración de las superficies de contacto y de su estado (de la suciedad y del carácter de la misma). Por ejemplo, el coeficiente de rozamiento entre dos superficies metálicas generalmente está entre los límites desde 0,5 hasta 1,5. Estos valores se refieren a las superficies metálicas sometidas a la acción del aire. Estas superficies siempre contienen óxidos, gases adsorbidos, etc., que empeoran las condiciones de contacto. La experiencia enseña que las superficies metálicas completamente limpias, elaboradas calentándolas en el vacío, al resbalar revelan un gran rozamiento, y en algunos casos «se pegan».

Seguramente no existe un mecanismo universal del rozamiento, y su origen es distinto en las superficies de diferente naturaleza y elaboración. Como ilustración, describamos el mecanismo del rozamiento de unos cuantos metales.

La experiencia enseña que las superficies de los metales siempre tienen rugosidades, que son grandes en comparación con las distancias moleculares. Incluso en las superficies mejor elaboradas y pulidas, la profundidad de estas rugosidades es de 100—1000 Å,



y en la práctica de la técnica, las rugosidades de las superficies de contacto son mucho mayores. Al ponerse en contacto los cuerpos, este contacto se efectúa solamente entre «las crestas» de estas rugosidades. Por eso, el área de la superficie real de contacto  $S_0$  puede ser muy pequeña en comparación con el área total, nominal, de contacto  $S$  ( $S_0$  llega a ser  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  veces menor que  $S$ ). En los metales plásticos, ya a pequeñas cargas, las «crestas» de las rugosidades se deforman aplastándose hasta tal grado que las presiones reales que actúan sobre ellas, disminuyan hasta alcanzar un límite determinado,  $p_{lim}$ . Más abajo de este límite, cesa la deformación. La superficie de contacto  $S_0$  se determina de la condición de  $p_{lim} \cdot S_0 = N$  y, por consiguiente, es proporcional a la carga  $N$ . En los lugares de contacto real, las fuerzas de cohesión molecular producen una fuerte coherencia de los cuerpos. Con el resbalamiento se producen constantes roturas y formaciones de nuevos lugares de contacto. La fuerza necesaria para romper los contactos es proporcional a las áreas de las superficies de los mismos,  $S_0$ , y, por consiguiente, a la carga  $N$ .

Hay que distinguir la fuerza de rozamiento que surge en el movimiento, de la fuerza que hay que aplicar en el momento inicial del movimiento para que el cuerpo arranque. Este denominado *rozamiento estático* también es proporcional a la carga, pero su coeficiente es un poco mayor que el correspondiente al del movimiento, aunque no mucho. La diferencia entre ellos llega a ser de un 10—20%.

Hay que tener muy en cuenta que lo dicho se refiere al rozamiento entre superficies *secas* de sólidos. La naturaleza de este rozamiento no tiene nada de común con el rozamiento entre superficies lubricadas, separadas por una capa de líquido. En este último caso, la fuerza de rozamiento se debe a la viscosidad del líquido (un ejemplo simple de esta clase de rozamiento se examinará en el § 119).

Además del rozamiento de deslizamiento o de resbalamiento, está también el que surge al rodar un cuerpo sobre otro, rozamiento de rodadura o de rotación. Sea un cilindro de radio  $r$  que se desplaza rodando por un plano. Para vencer la fuerza de rozamiento y mantener un rodamiento uniforme hay que aplicarle una fuerza  $F$ . Con respecto a la línea de contacto del cilindro con el plano en el momento dado, esta fuerza producirá un momento  $K$ . Si la fuerza está aplicada al eje del cilindro,  $K = rF$ . El momento  $K$  es la medida

de la magnitud del rozamiento de rodadura. La ley a que se somete este momento  $K$  es la de ser proporcional a la fuerza  $N$  con que se comprime el cuerpo rodante a la superficie de rodadura,

$$K = \gamma N.$$

El coeficiente  $\gamma$  caracteriza los cuerpos en rozamiento, evidentemente, tendrá las dimensiones de longitud.

## §. 108. Coeficiente de difusión

En los capítulos anteriores se han estudiado principalmente las propiedades de los cuerpos que se hallan en equilibrio térmico. Este capítulo y el siguiente se dedican a los procesos con los cuales se produce el establecimiento de este equilibrio. Estos procesos se denominan *procesos cinéticos*. Por naturaleza, todos estos procesos, como procesos que aproximan al cuerpo hacia el estado de equilibrio, son irreversibles. Si la concentración de cualquier solución es diferente en distintos lugares de la misma, debido al movimiento térmico, las moléculas de la solución se mezclarán con el tiempo: la sustancia disuelta pasará de los lugares de mayor concentración a los de menor concentración hasta que la solución no sea uniforme en todo el volumen. Este proceso se denomina *difusión*.

Para simplificar consideremos que la concentración de la solución (designémosla con la letra  $c$ ) varía sólo a lo largo de una dirección, que tomaremos como eje  $x$ . Llamemos *flujo de difusión*  $j$  a la cantidad de sustancia disuelta que pasa por unidad de tiempo a través de una superficie perpendicular al eje  $x$  y de área unidad. Consideraremos que esta magnitud es positiva, si el flujo va en el sentido positivo del eje  $x$ , y negativa, en el caso contrario. Por otro lado, como la sustancia se traslada de los lugares de mayor concentración a los de menor concentración, el signo del flujo será contrario al de la derivada  $dc/dx$ , denominada *gradiente* de concentración: si la concentración aumenta de izquierda a derecha, el flujo va hacia la izquierda, y viceversa. Si  $dc/dx=0$ , es decir, si la concentración de la solución es constante, no habrá flujo de difusión.

Todas estas propiedades se tienen en cuenta en la siguiente ecuación que relaciona el flujo de difusión con el gradiente de concentración:

$$j = -D \frac{dc}{dx}.$$

Aquí  $D$  es una magnitud constante denominada *coeficiente de difusión*. Esta ecuación expresa las propiedades de la difusión de manera fenomenológica, es decir, según las manifestaciones externas. Más abajo (en el § 113) se verá de qué manera se puede llegar a la misma expresión del flujo examinando directamente el mecanismo de la difusión molecular. El flujo  $j$  de la fórmula anterior se puede determinar de cualquier manera: como la cantidad en peso de la sustancia disuelta que pasa por la unidad de área; como la cantidad de moléculas de esta sustancia, etc. Pero en estos casos hay que determinar también la concentración  $c$  de manera análoga: como cantidad en peso o como número de moléculas de la sustancia disuelta en la unidad de volumen, etc. Entonces, como se ve fácilmente, el coeficiente de difusión no dependerá del modo de determinación del flujo y de la concentración.

Hallemos las dimensiones del coeficiente de difusión. Sea  $j$  el número de moléculas de la sustancia disuelta que pasan por segundo a través de  $1 \text{ cm}^2$ . Entonces

$[j] = \frac{1}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$ . Como se sabe, la concentración es el número de moléculas disueltas en  $1 \text{ cm}^3$  y sus dimensiones son  $[c] = 1/\text{cm}^3$ . Comparando las dimensiones de ambas partes de la igualdad,  $j = D \, dc/dx$ , hallamos que

$$[D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}.$$

Al hablar de la difusión se ha sobrentendido que tiene lugar en un medio en reposo, de modo que la igualación de la concentración se produce exclusivamente debido al desordenado movimiento térmico de distintas moléculas. Se supone que el líquido o gas no se mezcla debido a acción exterior alguna que lo ponga en movimiento.

No obstante, esta clase de mezcla puede tener lugar en el líquido debido a la fuerza de la gravedad. Si en el agua se vierte con cuidado un líquido más ligero, por ejemplo, alcohol, la mezcla se producirá por difusión; pero si se vierte agua sobre alcohol, el chorro de agua, como líquido más pesado, descenderá, y el de alcohol subirá.

De esta manera se tiene que bajo la acción del campo de las fuerzas de gravedad, se puede producir la uniformidad de la composición del medio, conjuntamente con el movimiento del mismo. Este fenómeno se

denomina *convección*. La convección acarrea una igualación de concentración con mayor rapidez que la difusión.

## § 109. Conductibilidad térmica

El proceso de *conducción del calor* es análogo al de difusión. Si en distintos lugares de un cuerpo la temperatura es diferente, se produce un flujo de calor desde los lugares más calientes a los menos calientes, que continúa hasta que la temperatura no se equilibra en todo el cuerpo. Aquí también se tiene que el mecanismo del proceso está relacionado con el desordenado movimiento térmico de las moléculas: las moléculas de los lugares más calientes del cuerpo, al chocar en su movimiento con las moléculas vecinas de los lugares menos calientes, les transmiten parte de su energía.

Lo mismo que en la difusión, aquí se sobrentiende que la conducción del calor se efectúa en un medio en reposo. En particular se supone que en el medio no hay ninguna diferencia de presión que puede producir movimiento alguno en el medio.

Supongamos que la temperatura  $T$  del medio varía solamente a lo largo de una dirección cualquiera, que de nuevo tomaremos como eje de las  $x$ . El flujo de calor  $q$  se determinará como la cantidad de calor que pasa por unidad de tiempo a través de la unidad de superficie perpendicular al eje  $x$ . De manera análoga a la difusión, la relación del flujo de calor con el gradiente de temperatura  $\frac{dT}{dx}$  viene expresada mediante la ecuación:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}.$$

Y aquí el signo menos es debido a que el sentido del flujo de calor es contrario al del aumento de la temperatura: el calor se propaga hacia el lugar de menor temperatura. El coeficiente  $\kappa$  se denomina *conductibilidad térmica*.

Si la cantidad de calor se mide en ergios, el flujo de calor se medirá en  $\text{erg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . Por eso, las dimensiones de la conductibilidad térmica son

$$[\kappa] = \frac{\text{ergio}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad}} = \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{s}^3 \cdot \text{grad}}.$$

La conductibilidad térmica determina la velocidad de transmisión de calor de los lugares más calientes

a los menos calientes. Pero la variación de la temperatura del cuerpo es igual al calor adquirido dividido por la capacidad calorífica. Por eso, la velocidad de nivelación de la temperatura de distintos lugares del cuerpo viene determinada por la conductibilidad térmica dividida por la capacidad calorífica de la unidad de volumen del cuerpo, es decir,

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho C_p},$$

donde  $\rho$  es la densidad y  $C_p$ , la capacidad calorífica de la unidad de masa del cuerpo (a presión constante, ya que la conducción del calor se considera en estas condiciones precisamente). Esta magnitud se denomina *difusividad térmica o termodifusividad*. Es fácil ver que sus dimensiones son

$$[\chi] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}},$$

que coinciden con las dimensiones del coeficiente de difusión. Esto es natural: si se dividen las dos partes de la ecuación  $q = -\kappa \frac{dT}{dx}$  por  $\rho C_p$ , la relación  $q/\rho C_p$  de la izquierda de la igualdad se puede considerar el «flujo de temperatura», es decir, la misma magnitud cuyo gradiente está en la parte derecha de la igualdad. Así tenemos que el coeficiente  $\chi$  es una especie de coeficiente de difusión de la temperatura.

Como en la difusión, el campo de gravedad puede ocasionar una mezcla con corrientes de convección del líquido (o gas) irregularmente calentado. Esto ocurre al calentar el líquido por abajo (o al enfriarlo por arriba): las capas inferiores, más calientes y, por lo tanto, menos densas, se elevan y en su lugar descienden corrientes menos calientes de líquido. El equilibrio de la temperatura mediante la convección se produce, evidentemente, con mayor rapidez que mediante la conducción del calor.

A continuación se dan como ejemplo los valores de la conductibilidad térmica de varios líquidos y sólidos a la temperatura habitual. Estos valores se dan en unidades  $\text{J}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad}$  (en otras palabras, el flujo térmico se determina como la energía en julios transportada por segundo a través de  $1 \text{ cm}^2$ ):

Agua . . . . .	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Plomo . . . . .	0,35
Benceno . . . . .	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Hierro . . . . .	0,75
Vidrio . . . . .	$4-8 \cdot 10^{-3}$	Cobre . . . . .	3,8
Ebonita . . . . .	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Plata . . . . .	4,2

Llama la atención la gran conductibilidad térmica de los metales. La causa reside en que en los metales, a diferencia de los demás cuerpos, el calor se transmite por el movimiento térmico de los electrones libres y no de los átomos. La gran efectividad de la conducción electrónica del calor se debe a las grandes velocidades de los electrones, del orden de  $10^8$  cm/s, es decir, mucho mayores que las velocidades térmicas corrientes de los átomos y moléculas ( $10^4$ — $10^5$  cm/s).

## § 110.

## Resistencia térmica

La simple relación arriba indicada entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura da la posibilidad de resolver diferentes problemas relacionados con el fenómeno de conducción del calor.

Sea una capa de sustancia de espesor  $d$  entre dos planos paralelos de área  $S$ . Supongamos que estos planos límites se mantienen a diferentes temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y sea  $T_1 > T_2$ . Generalizando, la conductibilidad térmica de la sustancia depende de la temperatura. No obstante, consideraremos que la diferencia de las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  no es muy grande, por lo tanto se puede despreciar la variación de la conductibilidad según el espesor de la capa y considerar constante la magnitud  $\kappa$ .

Supongamos que el eje de las  $x$  va dirigido según el espesor de la capa, hallándose en el plano  $T_1$  el origen de las  $x$ . En la capa evidentemente se establecerá una distribución de la temperatura en la que ésta dependerá solamente de  $x$ . En este caso, a través de la capa de la sustancia se propagará un flujo de calor desde el plano  $T_1$  hacia el plano  $T_2$ . Hallemos la relación entre este flujo y la diferencia de temperaturas que lo origina,  $T_1 - T_2$ .

El flujo total de calor  $Q$  que pasa por segundo a través de toda la capa (paralela a los planos límites), es igual al producto  $qS$ , siendo  $q$  el flujo por unidad de superficie y  $S$  el área total de la capa. Teniendo en cuenta la relación entre  $q$  y el gradiente de temperatura, se obtendrá

$$Q = -\kappa S \frac{dT}{dx}.$$

Está claro que el flujo  $Q$  de calor no dependerá de  $x$ . Efectivamente, en el trayecto a través de la capa, el calor no se consume ni aumenta debido a fuentes exteriores; por consiguiente, la cantidad total de calor

por segundo que atraviesa una superficie cualquiera que comprenda toda la capa, debe ser la misma. Por eso, de la ecuación anterior se desprende que

$$T = -\frac{Q}{\kappa S}x + \text{const.},$$

es decir, la temperatura varía según el espesor de la capa linealmente. Cuando  $x=0$ , es decir, en uno de los planos límites, debe cumplirse la igualdad  $T=T_1$ , de donde hallamos que  $\text{const.}=T_1$ , o sea,

$$T = T_1 - x\frac{Q}{\kappa S}.$$

En el otro plano límite ( $x=d$ ) debe cumplirse la igualdad  $T=T_2$ , es decir,

$$T_2 = T_1 - \frac{Q}{\kappa S}d.$$

De donde

$$Q = \frac{\kappa S}{d}(T_1 - T_2).$$

Esta fórmula determina la relación buscada entre el flujo  $Q$  de calor y la diferencia de temperatura en los límites de la capa.

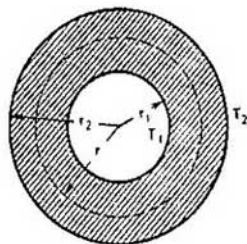


Fig. 1.

Sea ahora una capa de sustancia limitada por dos esferas concéntricas, de radios  $r_1$  y  $r_2$  respectivamente, mantenidas a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . La fig. 1 representa la sección ecuatorial de la capa. La temperatura de cada punto del interior de la capa dependerá, evidentemente, sólo de la distancia  $r$  hasta el centro de la esfera.

Como la única coordenada de que depende la temperatura en este caso es  $r$ , el flujo de calor  $q$  se desplazará



según el radio y será

$$q = -\kappa \frac{dT}{dr}.$$

El flujo total de calor a través de la superficie esférica de radio  $r$  concéntrica a ambas esferas y situada entre ellas, es

$$Q = 4\pi r^2 q = -4\pi \kappa r^2 \frac{dT}{dr},$$

de donde

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{4\pi \kappa r^2}.$$

Por las mismas razones que en el caso anterior, el flujo total de calor a través de cualquier superficie cerrada que abarque la esfera interior, debe ser la misma, ya que  $Q$  no depende de  $r$ . De la ecuación anterior hallamos que

$$T = \frac{Q}{4\pi \kappa r} + \text{const.}$$

La constante de integración se determina por la condición  $T = T_1$  cuando  $r = r_1$ , de modo que

$$T = T_1 + \frac{Q}{4\pi \kappa} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Por último, de la condición  $T = T_2$  cuando  $r = r_2$ , se obtiene la siguiente relación entre el flujo total de calor y la diferencia de temperatura en los límites de la capa:

$$Q = \frac{(T_1 - T_2) \cdot 4\pi \kappa}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}.$$

En particular, si  $r_2 = \infty$ , es decir, si alrededor de la superficie esférica de radio  $r_1$  hay un medio infinito (en cuyo caso  $T_2$  es la temperatura en el infinito), la expresión del flujo de calor adquiere el siguiente aspecto:

$$Q = 4\pi \kappa r_1 (T_1 - T_2).$$

La relación entre la diferencia de temperatura en los límites del cuerpo y el flujo total de calor, se denomina *resistencia térmica* del cuerpo. De las fórmulas obtenidas se ve que la resistencia de la capa plana es igual a

$$\frac{d}{\kappa S},$$

y de la capa esférica,

$$\frac{1}{4\pi\kappa} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Resultados completamente análogos se obtendrán, evidentemente, en la difusión que se realiza en una solución limitada por dos planos o por dos superficies esféricas, en los cuales se mantienen determinadas concentraciones. En este caso, en lugar de la temperatura de las fórmulas anteriores, hay que escribir la concentración; en vez del flujo de calor, el de difusión, y en lugar de  $\kappa$ , el coeficiente de difusión  $D$ . Apliquemos las fórmulas obtenidas en la determinación de la velocidad de fusión. Sea un trozo de hielo sumergido en el agua a la temperatura  $T_1$ , superior a  $0^\circ$  C. Como el equilibrio del hielo con el agua (a la presión atmosférica) se puede conseguir solamente a una temperatura completamente determinada,  $T_0 = 0^\circ$  C, la capa de agua en contacto directo con el hielo tendrá esta temperatura. A medida que nos alejemos del hielo, la temperatura del agua se elevará acercándose al valor considerado de  $T_1$ . El flujo de calor se desplazará desde el agua hacia el hielo. Al alcanzar el hielo, éste lo absorbe como el calor de fusión necesario para transformar el hielo en agua. Así, por ejemplo, si el trozo de hielo es de forma esférica de radio  $r_0$ , en la unidad de tiempo adquirirá del agua circundante (que se considera un medio infinito), la cantidad de calor

$$Q = 4\pi\kappa r_0 (T_1 - T_0).$$

Dividiendo esta magnitud por el calor latente (específico) de fusión, se halla la cantidad de hielo que se funde por unidad de tiempo. De esta manera, la velocidad de fusión viene determinada por el proceso de transmisión de calor al agua que circunda al hielo. De manera análoga, la velocidad de disolución de un sólido en un líquido viene determinada por la velocidad de difusión de la sustancia soluta en el solvente. Junto a la superficie del cuerpo se formará inmediatamente una delgada capa de solución saturada. La ulterior disolución se efectuará a medida que se difunde la sustancia disuelta de esta capa en el líquido circundante. Así, por ejemplo, si el cuerpo a disolver tiene la forma de esfera de radio  $r_0$ , la cantidad total de sustancia disuelta de la esfera,  $J$ , en el solvente por unidad de tiempo será

$$J = 4\pi D r_0 c_0.$$

Aquí  $c_0$  es la concentración de la solución saturada, mientras que la concentración del líquido lejos de la esfera se supone igual a cero.

Mediante los procesos de difusión y conducción del calor también se determina la velocidad de evaporación de una gota de líquido situada en un gas ajeno, en el aire. La gota está rodeada de una capa contigua de vapor saturado, de la cual se difunde la sustancia lentamente en el aire circundante. Además, es importante el proceso de transmisión del calor desde el aire hacia la gota.

Los ejemplos examinados son característicos en el sentido de que la velocidad de las transiciones de fase en las condiciones de régimen estacionario, generalmente viene determinada por los procesos de difusión y de conducción del calor.

### § 111. Tiempo de igualación

Si la concentración de una solución es distinta en diferentes lugares, debido a la difusión, como ya se sabe, la composición de la solución se iguala con el tiempo. Determinemos el orden de la magnitud de este tiempo  $t$  necesario para igualar la concentración. Esto se puede hacer partiendo de las dimensiones de las magnitudes de las cuales puede depender el tiempo. Ante todo estará claro que el tiempo  $t$  no puede depender de las magnitudes de las propias concentraciones de la solución. Efectivamente, si todas las concentraciones varían en un número determinado de veces, en las mismas veces variará la velocidad de difusión del flujo que iguala las concentraciones, mientras que el tiempo de igualación, por consiguiente, sigue siendo el mismo.

Las únicas magnitudes físicas de las cuales puede depender el tiempo  $t$  de igualación por difusión, son el coeficiente de difusión  $D$  en el medio considerado y las dimensiones de la región del medio en la cual las concentraciones son diferentes. Designemos por  $L$  el orden de la magnitud de estas dimensiones (lineales). Las dimensiones de las magnitudes  $D$  y  $L$  son:  $[D] = \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $[L] = \text{cm}$ . De estas dimensiones, evidentemente, sólo se puede formar una combinación que tenga las dimensiones de tiempo:  $L^2/D$ . Este debe ser el orden de la magnitud del tiempo  $t$ :

$$t \sim \frac{L^2}{D}.$$

De esta manera tenemos que el tiempo de igualación de las concentraciones en una región de dimensiones  $L$  es proporcional al cuadrado de estas dimensiones e inversamente proporcional al coeficiente de difusión. Esta cuestión se puede invertir planteándola de la siguiente manera. Supongamos que en determinado momento inicial, cierta cantidad de soluto se concentra en una pequeña región del solvente. Con el tiempo, debido a la difusión, esta concentración de soluto se «disipará» distribuyéndose por todo el volumen del solvente. ¿Cuál será la distancia media  $L$  a que logrará extenderse la sustancia disuelta en el intervalo de tiempo  $t$ ? En otras palabras, se quiere determinar la distancia en función del tiempo y no el tiempo en función de la distancia. Está claro que la respuesta a esta pregunta se dará por aquella fórmula, que es necesario presentar ahora en la forma  $L \sim \sqrt{Dt}$ . De esta manera tenemos que en el tiempo  $t$ , la sustancia que se difunde se propaga a una distancia proporcional a  $\sqrt{t}$ .

Esta relación se puede considerar también desde otro punto de vista o aspecto. Sea una molécula cualquiera de la sustancia disuelta en una solución. Como otra molécula cualquiera se hallará en desordenado movimiento térmico. Se puede plantear la cuestión de cuál es el orden de magnitud de la distancia a que esta molécula logra alejarse en el tiempo  $t$  del punto en que se hallaba al principio. En otras palabras, ¿a qué es igual la distancia media en línea recta entre las posiciones inicial y final de la molécula que se desplaza, en el intervalo  $t$  de tiempo? En lugar de tener en cuenta una molécula, supongamos que hay una gran cantidad de moléculas a pequeñas distancias entre sí. Entonces, como se ha visto, debido a la difusión, estas moléculas se dispersarán con el tiempo en todas las direcciones como término medio a una distancia  $L \sim \sqrt{Dt}$ . Es evidente que esta distancia  $L$  es al mismo tiempo la distancia media a que, en el tiempo  $t$ , logra alejarse cada molécula de su posición inicial.

Este resultado no sólo se refiere a las moléculas de la sustancia disuelta, sino también a cualesquiera partículas en suspensión en un líquido y en movimiento browniano.

Aquí se ha estado hablando todo el tiempo de la difusión, pero lo mismo se puede decir de la conducción del calor. En el § 109 se ha visto que en la propagación

del calor, la función del coeficiente de difusión la desempeña la difusividad térmica  $\chi$ . Por eso, para el tiempo  $t$  de igualación de la temperatura en un cuerpo de magnitudes lineales  $L$ , tenemos que

$$t \sim \frac{L^2}{\chi} \sim \frac{L^2 \rho C_p}{\kappa}.$$

Esta relación también se puede invertir, como se ha hecho arriba para el caso de la difusión. En relación con ello veamos la siguiente cuestión. Supongamos que sobre la superficie de un cuerpo se crean artificialmente oscilaciones de la temperatura con determinada frecuencia  $\omega$ . Estas oscilaciones penetrarán en el cuerpo creando la denominada *onda de temperatura*. No obstante, la amplitud de oscilación de la temperatura se extinguirá a medida que penetre en el cuerpo, con lo cual surge la pregunta de a qué profundidad  $L$  penetra la oscilación. El intervalo de tiempo característico de este fenómeno es el período de oscilación, es decir, la magnitud inversa de la frecuencia. Colocando  $1/\omega$  en lugar del tiempo  $t$  en la relación que enlaza la distancia de propagación del calor con el tiempo, se obtiene

$$L \sim \sqrt{\frac{\chi}{\omega}},$$

con lo cual se resuelve la cuestión planteada.

## § 112.

## Recorrido libre

Al pasar al estudio de la conducción del calor y de la difusión en los gases, hay que detenerse primeramente en el carácter de la interacción de las moléculas del gas y estudiarlo más minuciosamente que hasta ahora se ha hecho.

La interacción de las moléculas de un gas se reduce a los choques entre sí. La mayor parte del tiempo, las moléculas se hallan relativamente alejadas entre sí, se desplazan sin obstáculos y prácticamente no interaccionan. Las moléculas interaccionan solamente durante pequeños intervalos de tiempo, en los choques entre sí. Esto distingue al gas del líquido, en el cual las moléculas se hallan en continua interacción y no se puede hablar ya de «colisiones» individuales.

Las moléculas chocan de la manera más distinta. Estrictamente hablando, las moléculas que pasan a pequeña distancia entre sí, varían las velocidades; por eso, el concepto de «colisión» o «choque» no posee

un sentido cabal. Para determinar mejor este concepto, se entenderá por colisión solamente los casos en que las moléculas pasen tan cerca una de otra, que la interacción varía sensiblemente el movimiento, es decir, las velocidades varían sensiblemente en magnitud y en dirección.

Las colisiones de las moléculas de un gas son completamente desordenadas. Por eso, el camino recorrido por la molécula entre dos colisiones consecutivas puede ser muy distinto. No obstante, se puede introducir el concepto de cierta magnitud media del recorrido de las moléculas del gas entre las colisiones. Esta distancia, que simplemente se denomina (*longitud del recorrido libre medio*) de las moléculas, es una importante característica de las propiedades cinético-moleculares del gas; designémosla con la letra  $l$ . Además de esta magnitud se puede considerar también el tiempo medio  $\tau$  entre dos colisiones consecutivas. Está claro que el orden de estas magnitudes se expresará mediante la relación

$$\tau \sim \frac{l}{v}.$$

donde  $v$  es la velocidad media del movimiento térmico de las moléculas.

Sean dos moléculas que chocan, de las cuales una la consideraremos inmóvil. Supongamos que la molécula inmóvil se halla en cierto plano y la móvil atraviesa este plano. Como se ha indicado, se considera colisión sólo cuando las moléculas pasan a tan corta distancia entre sí, que sus movimientos varían sensiblemente. Esto significa que la molécula móvil de nuestro ejemplo sufrirá colisión con la inmóvil, sólo si atraviesa el plano en un lugar dentro de los límites de una pequeña y determinada superficie alrededor de la molécula inmóvil. Esta superficie de «blanco» que debe impactar la molécula, se denomina *sección eficaz* de las colisiones; designémosla con la letra  $\sigma$ .

Como ejemplo determinemos la sección eficaz de las colisiones de las moléculas consideradas como esferas sólidas de radio  $r_0$ . La distancia máxima entre los centros de dos esferas a que pueden pasar de manera que se toquen, es igual a  $2r_0$ . Por eso, el área del «blanco» que debe impactar la molécula para que haya colisión, es un círculo de radio  $2r_0$  alrededor del centro de la molécula inmóvil. De esta manera, la sección eficaz de las colisiones en el caso conside-

rado es

$$\sigma = 4\pi r_0^2.$$

es decir, el cuádruplo de la sección transversal de la esfera.

En realidad, como se sabe, las moléculas no son esferas sólidas. No obstante, como la fuerza de interacción de dos moléculas disminuye rápidamente con el aumento de la distancia entre ellas, las colisiones se producen solamente cuando las moléculas casi «se rozan». Por esto, la sección eficaz de las colisiones es del orden de la magnitud del área de la sección transversal de la molécula.

Supongamos que la molécula, en su movimiento, ha recorrido 1 cm. Consideremos, en este caso, que la molécula barre un espacio de 1 cm de longitud y una área de la sección transversal igual a  $\sigma$ ; el volumen de este espacio cilíndrico será igual a  $\sigma$ . En su movimiento, la molécula chocará con todas las moléculas que se hallen en el interior de este cilindro. Sea  $n$  el número de moléculas por unidad de volumen. La cantidad de moléculas en el volumen  $\sigma$  será  $n\sigma$ . De esta manera, en el recorrido de 1 cm la molécula sufre  $n\sigma$  colisiones. La distancia media entre dos choques, es decir, el recorrido libre será una magnitud del orden

$$l \sim \frac{1}{n\sigma}.$$

De esta expresión se deduce que el recorrido libre depende solamente de la densidad del gas siendo inversamente proporcional a la misma.

No obstante hay que tener en cuenta que este último postulado es justo por cuanto la sección eficaz se considera constante. Debido al rápido aumento de las fuerzas de repulsión al acercarse las moléculas, éstas se comportan generalmente como partículas sólidas elásticas que interactúan solamente al «tocarse» entre sí. En estas condiciones, la sección eficaz de las colisiones es realmente una magnitud constante, que depende solamente de la clase de molécula que se trate. No obstante, entre las moléculas también actúan fuerzas débiles de atracción cuando se hallan a mayores distancias. Al descender la temperatura, las velocidades de las moléculas del gas disminuyen, con lo cual aumenta el tiempo que dura la colisión de dos moléculas que, en la distancia considerada, pasan una junto a otra. A causa de esta «prolongación» de

la colisión, el movimiento de las moléculas puede variar mucho, aunque pasen a distancias relativamente grandes una de otra. Por eso, al descender la temperatura, la sección eficaz de las colisiones aumenta algo. Así, por ejemplo, la  $\sigma$  del nitrógeno y del oxígeno aumenta aproximadamente un 30% al descender la temperatura desde  $+100^{\circ}\text{C}$  hasta  $-100^{\circ}\text{C}$ , y la del hidrógeno, un 20%.

Para el aire a  $0^{\circ}\text{C}$  y a la presión atmosférica,  $n \approx 3 \cdot 10^{19}$ . La sección eficaz  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>, por consiguiente, el recorrido libre de las moléculas es  $l \approx 10^{-5}$  cm. La velocidad eficaz o velocidad media cuadrática de las moléculas es  $v \approx 5 \cdot 10^4$  cm/s; por consiguiente, el intervalo de tiempo entre las colisiones será  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-10}$  s.

El recorrido libre aumenta rápidamente al disminuir la presión. Así, por ejemplo, para el aire, a la presión de 1 mm Hg, el recorrido libre es  $l \approx 10^{-2}$  cm; a presiones de alto vacío, del orden de  $10^{-6}$  mm Hg, el recorrido libre llega a ser de decenas de metros.

## § 113.

## Difusión y conducción del calor en los gases

Utilizando el concepto de recorrido libre se puede determinar el orden de la magnitud del coeficiente de difusión y de la conductibilidad térmica de los gases y aclarar el carácter de su dependencia respecto del estado del gas. Empecemos por el coeficiente de difusión.

Veamos una mezcla de dos gases, cuya presión es igual en todas partes, pero la composición varía a lo largo de una dirección determinada, que consideraremos el eje de las  $x$ .

Examinemos uno de los gases de la mezcla, el gas 1, y supongamos que  $n_1$  es la cantidad de moléculas por unidad de volumen. Este número es una función de la coordenada  $x$ . El flujo de difusión,  $j$ , es el excedente del número de moléculas que pasan por segundo según el sentido positivo del eje de las  $x$  perpendicularmente y a través de una superficie de área unidad, sobre el número de moléculas que pasan a través de la misma superficie en sentido opuesto.

Según el orden de la magnitud, el número de moléculas que pasan por segundo por una superficie de 1 cm<sup>2</sup>, es igual al producto  $n_1 v$ , donde  $v$  es la velocidad eficaz de las moléculas. En este caso se puede considerar que el número de moléculas que atraviesan esta superficie de izquierda a derecha, viene determinado



por el valor de la densidad  $n_1$  del lugar en que las moléculas han sufrido el último choque, es decir, a la distancia  $l$  a la izquierda de la superficie, mientras que para las moléculas que pasan de derecha a izquierda, hay que considerar el valor de  $n_1$  a la distancia  $l$  a la derecha de la superficie. Si la coordenada de la propia superficie es  $x$ , el flujo de difusión vendrá determinado por la diferencia

$$j \sim v n_1(x-l) - v n_1(x+l).$$

Como el recorrido libre  $l$  es una magnitud pequeña, la diferencia  $n_1(x-l) - n_1(x+l)$  se puede sustituir por  $-l \frac{dn_1}{dx}$ . Por consiguiente,

$$j \sim -vl \frac{dn_1}{dx}.$$

Comparando esta expresión con la fórmula  $j = -D \frac{dn_1}{dx}$ , se ve que el coeficiente de difusión del gas, según el orden de su magnitud, es

$$D \sim vl.$$

El recorrido libre es  $l \approx 1/n\sigma$ , donde  $n$  es el número total de moléculas de ambos gases por unidad de volumen. Por eso se puede expresar  $D$  de la siguiente manera

$$D \sim \frac{v}{n\sigma}.$$

Por último, según la ecuación de estado del gas ideal, la densidad del número de moléculas del mismo es  $n = p/kT$ , de manera que

$$D \sim \frac{vkT}{p\sigma}.$$

De esta manera se tiene que el coeficiente de difusión de un gas es inversamente proporcional a la presión del mismo, a la temperatura dada. Como la velocidad eficaz de las moléculas es proporcional a  $\sqrt{T}$ , el coeficiente de difusión aumentará con la temperatura proporcionalmente a la magnitud  $T^{3/2}$  (si se puede considerar constante la sección de las colisiones).

Con respecto a la deducción expuesta hay que hacer la siguiente observación. Al calcular  $j$  se ha razonado como si se tratase de un gas, mientras que en realidad hay una mezcla de dos gases. Por eso no está claro, a las moléculas de qué gas de los dos se refieren las mag-

nitudes  $\sigma$  y  $v$ . Como se trata solamente de apreciar el orden de la magnitud del coeficiente de difusión, esto no tiene importancia, si las moléculas de ambos gases son de masas y dimensiones comparables. Si la diferencia entre ellas es grande, esta cuestión puede ser importante. Un análisis más detallado demuestra que en tal caso  $v$  ha de representar la mayor velocidad eficaz, es decir, la velocidad de las moléculas de menor masa, y  $\sigma$ , la sección eficaz mayor.

Además de la difusión mutua de gases distintos, puede producirse una difusión mutua de distintos isótopos de una misma sustancia. Como la única diferencia entre las moléculas se reduce a una diferencia relativamente pequeña de las masas, habrá una difusión de las propias moléculas en el mismo gas denominada *autodifusión*. En este caso, la diferencia de masa de las moléculas de hecho desempeña la función de «señal» que permite distinguir unas moléculas de las otras.

El coeficiente de autodifusión del gas se determina de la misma fórmula

$$D \sim v\lambda,$$

en la cual ahora ya no surge ninguna cuestión sobre el sentido de las magnitudes que entran en ella; todas las magnitudes se refieren a las moléculas del único gas que hay.

A continuación se indican como ejemplo los valores de los coeficientes de difusión de ciertas mezclas de gases a la presión atmosférica y a 0 °C (en cm<sup>2</sup>/s):

Hidrógeno—oxígeno	0,70
CO <sub>2</sub> —aire	0,14
Vapor de agua—aire	0,23
Autodifusión del N <sub>2</sub> y del O <sub>2</sub>	0,18
Autodifusión del CO <sub>2</sub>	0,10

La difusión en los gases se produce con mayor rapidez que en los líquidos. Como comparación indiquemos, por ejemplo, que el coeficiente de difusión del azúcar en el agua (a la temperatura ambiente) es sólo de  $0,3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s; la del ClNa en el agua, de  $1,1 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s.

Es interesante comparar la distancia real que recorren las moléculas del gas en su movimiento térmico, con la magnitud del recorrido medio ordenado en la difusión. Así, por ejemplo, las moléculas del aire (a condiciones normales) en 1 s recorren una distancia de unos  $5 \cdot 10^4$  cm; mientras que el recorrido por

difusión en 1 s es una magnitud del orden de

$$\sqrt{Dt} \sim \sqrt{0,2 \cdot 1} \sim 0,5 \text{ cm.}$$

La determinación de la conductibilidad térmica del gas no exige, en realidad, nuevos cálculos. Es suficiente prestar atención a la analogía entre los procesos de conducción del calor y de la difusión señalados en el § 109: la conducción del calor es una «difusión de energía» en la cual la función del coeficiente de difusión,  $D$ , la desempeña la conductibilidad  $\chi$ . En el caso dado, ambos procesos se efectúan mediante el mismo mecanismo: transporte directo de las moléculas del gas. Por esto se puede afirmar que, según el orden de la magnitud, la difusividad térmica coincide con el coeficiente de autodifusión del gas, es decir,

$$\chi \sim \nu l.$$

Sin embargo, la conductibilidad térmica  $\kappa$  se obtiene multiplicando  $\chi$  por la capacidad calorífica de 1 cm<sup>3</sup> del gas. En este volumen hay  $n/N_0$  moléculas gramo ( $N_0$  es el número de Avogadro); por eso, la capacidad calorífica del mismo es  $nc/N_0$ , donde  $c$  es el calor molar (aquí, escribir  $c_p$  o  $c_v$  es indiferente, ya que el orden de estas magnitudes es el mismo). Así tenemos que

$$\kappa \sim \chi \frac{nc}{N_0} \sim \frac{\nu l nc}{N_0},$$

y colocando  $l \sim 1/n\sigma$ , se obtiene definitivamente que

$$\kappa \sim \frac{\nu^2}{\sigma N_0}.$$

El calor molar del gas no depende de la densidad del mismo. Por eso se llega al notable resultado, paradójico a primera vista, de que la conducción del calor del gas sólo depende de la temperatura, y no de la densidad ni de la presión.

La capacidad calorífica del gas depende poco de la temperatura, lo mismo que la sección eficaz. Por eso se puede considerar que la conductibilidad térmica del gas (junto con la velocidad eficaz,  $\nu$ ) es proporcional a  $\sqrt{T}$ . En realidad, la conducción del calor aumenta con una rapidez algo mayor que la temperatura, porque con la elevación de la temperatura generalmente aumenta la capacidad calorífica y disminuye la sección eficaz.

A continuación se exponen, como ejemplo, los valores de las conductibilidades térmicas de varios gases a  $0^{\circ}\text{C}$  (en  $\text{J}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{grad}$ ):

Cloro	$0,72\cdot 10^{-4}$
$\text{CO}_2$	$1,45\cdot 10^{-4}$
Aire	$2,41\cdot 10^{-4}$
Hidrógeno	$16,80\cdot 10^{-4}$

## § 114.

## Movilidad

Sea un gas con cierta cantidad de partículas cargadas, iones. Si se introduce este gas en un campo eléctrico, al movimiento térmico caótico de los iones que efectúan éstos con las demás moléculas del gas, se le suma un movimiento ordenado en la dirección del campo. Si los iones fuesen partículas completamente libres, solicitados por el campo aplicado se desplazarían a una velocidad cada vez mayor. Sin embargo, en realidad, los iones se desplazan como partículas libres solamente en los intervalos entre las colisiones con las demás partículas del gas. Al chocar, las partículas se dispersan caóticamente, de manera que los iones pierden la velocidad ordenada, adquirida entre colisión y colisión. Como resultado de ello se establece un movimiento en el cual los iones se desplazarán, como término medio, lentamente en la dirección del campo a una velocidad determinada, proporcional a la intensidad del campo.

El orden de la magnitud de esta velocidad, que designaremos con la letra  $u$ , es fácil de valorar de la siguiente manera. Sobre un ion de carga  $e$  y masa  $m$  situado en un campo eléctrico de intensidad  $E$ , actúa una fuerza  $F=eE$  que le comunica una aceleración  $w=F/m$ . Al desplazarse con esta aceleración, durante el tiempo del recorrido libre  $\tau$ , el ion adquiere una velocidad direccional del orden de  $u\sim w\tau$ . Suponiendo que  $\tau\sim l/v$ , donde  $v$  es la velocidad del movimiento térmico de los iones, se obtiene que

$$u \sim \frac{Fl}{mv}.$$

La velocidad de arrastre,  $u$ , de los iones solicitados por un campo exterior, se ha establecido escribiéndola de la manera siguiente:

$$u = KF;$$

donde el coeficiente de proporcionalidad,  $K$ , entre

la velocidad y la fuerza  $F$  que actúa sobre la partícula, se denomina *movilidad del ion*.

Indiquemos, como ejemplo, los valores de las movilidades de algunos iones en los gases a la temperatura de 20 °C a presión atmosférica:

iones  $H_3^+$  en el gas  $H_2$   $8,6 \cdot 10^{12}$  cm/s·din

iones  $N_2^+$  en el gas  $N_2$   $1,7 \cdot 10^{12}$  cm/s·din.

Esto significa que, por ejemplo, solicitados por un campo de 1 V/cm, los iones  $N_2^+$  en el nitrógeno son arrastrados a la velocidad de  $1,7 \cdot 10^{12} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{300} = 3$  cm/s.

De la valoración de la velocidad  $u$  arriba obtenida se deduce que  $K \sim l/mv$ . Comparando esta expresión con la del coeficiente de difusión de las mismas partículas (iones) del gas,  $D \sim lv$ , se ve que  $D \sim mv^2 K$ , y como  $mv^2 \sim kT$ , se tiene que

$$D \sim kTK.$$

Demostremos que este género de relación entre el coeficiente de difusión y la movilidad de las partículas existe y se puede expresar mediante una relación exacta.

Según la distribución de Boltzmann, en estado de equilibrio térmico, la concentración de los iones en el gas situado en un campo eléctrico constante exterior, cuya dirección consideraremos la misma que la del eje de las  $x$ , es proporcional a

$$e^{-U(x)/kT},$$

donde  $U(x) = -Fx$ , es la energía potencial del ion en el campo. Esta energía varía según el volumen del gas, aumentando en el sentido en que actúa el campo. Pero si hay un gradiente de concentración, deberá aparecer un flujo de difusión

$$j = -D \frac{dc}{dx}.$$

Determinemos la concentración  $c$  como el número de iones por unidad de volumen del gas escribiéndola de la siguiente forma:

$$c = \text{const} e^{\frac{Fx}{kT}}$$

y observando que  $\frac{dc}{dx} = \frac{F}{kT} c$ , se obtiene que

$$j = -\frac{cDF}{kT}.$$

Pero en el estado estacionario (de equilibrio) no puede haber ningún transporte de sustancia en el gas; lo cual significa que el flujo de difusión,  $i$ , dirigido en sentido contrario al campo, lo compensa la corriente de arrastre de iones según el campo. Esta última, evidentemente, será igual a  $cu-cKF$ . Igualando las dos expresiones se obtiene que

$$D = kTK.$$

Esta relación entre la movilidad y el coeficiente de difusión (denominada *ecuación de Einstein*), deducida para los gases, en realidad es de carácter general. Se aplica a cualesquiera partículas, en suspensión o disueltas en un gas o líquido, que se desplazan bajo la acción de cualquier campo exterior (campo eléctrico, campo de gravedad).

## § 115. Difusión térmica

Al hablar de la difusión en una mezcla de gases, hasta ahora se ha sobreentendido tácitamente que la temperatura del gas (lo mismo que la presión) es igual en todas partes, así que el manantial de difusión es solamente el gradiente de concentración de la mezcla. En realidad resulta que el gradiente de temperatura también puede originar una difusión. En una mezcla no uniformemente calentada surgen flujos de difusión, incluso si la mezcla es de composición homogénea. La diferencia del movimiento térmico de las moléculas de las distintas componentes de la mezcla (diferencia de las velocidades y secciones eficaces) acarrea que en las moléculas que atraviesan una superficie cualquiera, tanto en el sentido del gradiente de temperatura, como en sentido contrario, estas dos componentes entren en distintas proporciones. El surgimiento de un flujo de difusión debido al gradiente de temperatura se denomina *difusión térmica*. Este fenómeno es muy importante sobre todo en los gases (de lo cual se habla aquí para mayor determinación); pero se presenta también en las mezclas líquidas.

En la difusión térmica, el flujo de difusión, que designaremos por  $i_T$ , es proporcional al gradiente de temperatura del gas. Se ha establecido escribirlo de la siguiente manera.

$$i_T = D_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

La magnitud  $D_T$  se denomina *coeficiente de difusión térmica*. Aquí habría que concretar qué se entiende precisamente por flujo  $j_T$  (en oposición a la difusión corriente donde el coeficiente  $D$  no depende del modo de determinación del flujo); no obstante no nos detendremos en ello. En oposición al siempre positivo coeficiente de difusión  $D$ , el signo del coeficiente de difusión térmica es indeterminado por naturaleza y depende del flujo de la componente de la mezcla en cuestión.

Cuando la concentración de una componente cualquiera de la mezcla tiende a cero, el coeficiente de difusión térmica debe reducirse a cero, ya que en el gas puro, evidentemente, no hay difusión. Así tenemos que el coeficiente de difusión térmica depende considerablemente de la concentración de la mezcla, en contraposición otra vez al coeficiente de la difusión corriente.

Debido a la difusión térmica, en una mezcla gaseosa de composición primitivamente homogénea, surgen diferencias de las concentraciones entre los lugares distintamente calentados. Estas diferencias de las concentraciones, a la vez, producen una difusión corriente que actúa en sentido contrario, es decir, que tiende a nivelar el gradiente de concentración producido. En condiciones estacionarias, si en el gas se mantiene un gradiente constante de temperatura, estos dos procesos opuestos conducen al fin y al cabo al establecimiento de determinado estado estacionario en el cual los dos flujos se compensan. En este estado habrá una diferencia determinada en las composiciones de los extremos «frio» y «caliente» del gas.

Sea el caso más simple, cuando las moléculas de los dos gases de la mezcla se diferencian tanto por la masa, que la velocidad eficaz de las moléculas «pesadas» es pequeña en comparación con la de las moléculas «ligeras». Las moléculas ligeras, al chocar con las pesadas, que se pueden considerar inmóviles, «rebotan» elásticamente. En estas condiciones es suficiente limitarse a examinar el transporte de la difusión de una sólo componente de la mezcla, de la ligera. Sea  $n_1$  el número de moléculas por  $\text{cm}^3$  de la componente ligera, y  $v_1$  la velocidad eficaz de las mismas. El flujo de esta componente a lo largo del eje de las  $x$  se puede valorar de la diferencia de valores del producto  $n_1 v_1$  en los puntos  $x - l_1$  y  $x + l_1$ , donde  $l_1$  es el recorrido de las moléculas. Como en el § 113, esta

diferencia se puede sustituir por

$$-l_1 \frac{d}{dx} (n_1 v_1).$$

De esto se deduce que el transporte de sustancia cesa, es decir, se transforma en estado estacionario, cuando el producto  $n_1 v_1$  se hace constante según el volumen del gas. Pero  $n_1 = cn$ , donde  $c$  es la concentración de la componente ligera, y  $n$ , el número total de moléculas por unidad de volumen, que es  $n = p/kT$ . Como la presión total  $p$  del gas es la misma en todas partes y la velocidad eficaz  $v_1$  es proporcional a  $\sqrt{T}$ , la condición de constancia del producto  $n_1 v_1$  significa una constancia de la relación  $c/\sqrt{T}$ . Dicho de otra manera, en el estado estacionario, la concentración de la componente ligera es mayor en los lugares más calientes.

Este sentido de variación de la composición tiene lugar en la mayoría de los casos: el gas más ligero generalmente se concentra en la parte «caliente». Esta regla, no obstante, no es general y la masa de las moléculas no es el único factor determinante de la dirección de la difusión térmica.

El fenómeno de difusión térmica se utiliza para separar mezclas gaseosas, en particular, para separar isótopos. El principio de este método está claro de la simple «columna separadora» de difusión térmica representada en la fig. 2. Esta consta de un largo tubo vertical de vidrio con un alambre tirante extendido a lo largo del eje y calentado por una corriente eléctrica. Las paredes del tubo se enfrían. La mezcla caliente del gas se eleva a lo largo del eje, y la fría desciende a lo largo de las paredes. Al mismo tiempo, en dirección radial se produce el proceso de difusión térmica, de cuyo resultado una de las componentes de la mezcla (generalmente la de mayor peso molecular) se difunde preponderantemente hacia la periferia, y la otra, hacia el eje. Arrastradas por las corrientes ascendentes y descendentes, estas componentes se concentran respectivamente en las partes inferior y superior del tubo.



Fig. 2.

## § 116.

### Difusión en los sólidos

La difusión puede producirse también en los sólidos, pero en este caso se distingue por la extrema lentitud del proceso. Este fenómeno se puede observar, por ejemplo, soldando oro en el extremo de una varilla



o barra de plomo y manteniéndolo a elevada temperatura, por ejemplo, a 300 °C. A las veinticuatro horas, el oro ya habrá penetrado en el plomo a la distancia de un centímetro.

También hay, claro está, autodifusión en los sólidos: interdifusión de los isótopos de un mismo elemento. Se puede observar con ayuda de los isótopos radiactivos. Por ejemplo, depositando cierta cantidad del isótopo radiactivo de cobre en el extremo de una varilla de cobre y cortándola, pasado cierto tiempo, en varios trozos, por la radiactividad de estos trozos se puede juzgar la cantidad del isótopo difundido. La lentitud de la difusión en los sólidos es completamente natural y está relacionada con el carácter del movimiento térmico de los átomos de los mismos sólidos. En los gases e incluso en los líquidos, el caótico movimiento térmico de las moléculas comprende una «componente de traslación»: las moléculas se desplazan por el volumen del cuerpo. Sin embargo, en los sólidos, los átomos casi siempre se hallan cerca de determinadas posiciones de equilibrio (nudos de la red) efectuando pequeñas oscilaciones alrededor de ellas. Este movimiento no puede acarrear ningún desplazamiento general de los átomos y, por consiguiente, ninguna difusión. En la difusión solamente pueden tomar parte los átomos que hayan abandonado sus lugares de la red al pasar de un nudo a otro. Sin embargo, cada átomo del sólido está rodeado de una barrera de potencial. El átomo puede abandonar su puesto sólo en el caso de vencer esta barrera, para lo cual debe poseer suficiente energía. Con análoga situación ya nos hemos encontrado al estudiar la velocidad de las reacciones químicas (§ 91) y se ha visto que el número de moléculas capaces de entrar en reacción, es proporcional a un «factor de activación» de aspecto

$$e^{-E/RT}.$$

El factor de esta clase será proporcional al número de átomos que puedan tomar parte en la difusión y, por consiguiente, al coeficiente de difusión. En este caso, los valores de la energía de activación,  $E$ , referidos a un átomo ( $E/N_0$ ), generalmente están compendidos entre fracciones de electrón — voltio y varios electrones — voltios. Por ejemplo, en la difusión del carbono en el hierro,  $E$  es de unos 100 KJ/mol, (es decir, alrededor de 1 eV por átomo); en la autodifusión

del cobre, de unos 200 KJ/mol (alrededor de 2eV por átomo).

Así tenemos que el coeficiente de difusión en los sólidos aumenta rápidamente con la temperatura. Por ejemplo, el coeficiente de difusión del cinc en el cobre, al elevar la temperatura desde la ambiente hasta 300 °C, aumenta en  $10^{14}$  veces. Uno de los pares de metales de más rápida difusión es el arriba indicado de oro y plomo. El coeficiente de difusión del oro en el plomo a la temperatura ambiente es solamente de  $4 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s, y a 300 °C ya es de  $1 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Estas cifras demuestran al mismo tiempo cuán lentamente transcurre el proceso de difusión en los sólidos.

La aceleración de la difusión al elevar la temperatura es la base del método *del recocido* de los metales: para conseguir una composición homogénea de la aleación, se mantiene largo tiempo a temperatura elevada. Esto mismo se utiliza para hacer desaparecer las tensiones internas del metal.

En las soluciones sólidas del tipo intersticial, los átomos de la sustancia disuelta ocupan los lugares entre los átomos que se hallan en los nudos de la red fundamental. En estas soluciones, la difusión (por ejemplo, del carbono en el hierro) se efectúa pasando simplemente los átomos intersticiales de un intersticio a otro.

En las soluciones sólidas del tipo de sustitución en un cristal ideal, todos los lugares permitidos están ocupados; la difusión en este cristal ideal debería efectuarse mediante un intercambio simultáneo de los lugares de pares de distintos átomos. No obstante, en el cristal real siempre hay lugares no ocupados, huecos (como se ha dicho en el § 105). Estos huecos desempeñan el papel principal en el mecanismo real de la difusión, la cual se efectúa saltando a los huecos los átomos de los vecinos nudos ocupados.

## § 117. Coeficiente de viscosidad

Sea una corriente de líquido (o de gas) de distinta velocidad en los diferentes lugares. Este estado del líquido no es de equilibrio y se producirán procesos que tiendan a igualar la velocidad de la corriente. Estos procesos se denominan *viscosidad o fricción interna*. Análogamente a como en la conducción del calor se produce un flujo que va de las partes más calientes del medio a las menos calientes, en el caso de haber fricción interna, debido al movimiento térmico de las moléculas, se efectúa una transmisión de la impulsión de las zonas más rápidas del flujo a las menos rápidas.

De esta manera, los tres fenómenos, difusión, conducción del calor y viscosidad, poseen un mecanismo análogo. En los tres casos se produce una nivelación de las propiedades del cuerpo, si estas propiedades (composición, temperatura o velocidad de la corriente) eran al principio distintas en diferentes sitios; con ello se efectúa una aproximación al estado de equilibrio térmico. En los tres casos el equilibrio se efectúa mediante el transporte molecular de cierta magnitud desde una parte del cuerpo a otra. En el caso de la difusión hay un transporte de partículas de las distintas componentes de la mezcla; en el caso de la conducción del calor, transporte de energía y en el caso de la viscosidad, transporte de impulsión. Por estas razones, estos tres fenómenos frecuentemente se unen con el nombre de *fenómenos de transporte*.

Supongamos que el líquido fluye en una sola dirección, es decir, el vector de velocidad de la corriente, que designaremos con la letra  $u$ , posee una dirección y sentido constantes a lo largo de todo el flujo. Supongamos también que la magnitud  $u$  de la velocidad varía solamente según una sola dirección, perpendicular a la de la velocidad; elijamos esta dirección como eje  $y$  de las  $x$ ; entonces  $u = u(y)$ .

Análogamente a los flujos de difusión y de calor, se ha introducido el concepto de flujo de la impulsión, que es la impulsión total transferida por segundo en el sentido positivo del eje  $x$  a través de una su-

perficie de área unidad y perpendicular al eje de las  $x$ . Designemos este flujo con la letra  $\Pi$ . En completa analogía con los demás procesos de transporte, se puede afirmar que el flujo de la impulsión es proporcional al gradiente de la velocidad  $u$  de la corriente:

$$\Pi = -\eta \frac{du}{dx}.$$

La magnitud  $\eta$  se denomina *coeficiente de viscosidad* del medio.

Las dimensiones del flujo  $\Pi$  son las de la impulsión divididas por  $\text{cm}^2$  y por  $s$ , es decir,  $[\Pi] = \text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$ . Las dimensiones de  $du/dx$  son de  $s^{-1}$ . Por consiguiente,

$$[\eta] = \frac{\text{g}}{\text{s} \cdot \text{cm}}.$$

La unidad de viscosidad (en el sistema CGS) se denomina *poise*.

El coeficiente de viscosidad determina la rapidez de transmisión de la impulsión de un lugar a otro de la corriente, mientras que la velocidad es igual a la impulsión dividida por la masa. Por eso, la rapidez de igualación de la velocidad de la corriente vendrá determinada por la magnitud  $\eta/\rho$ , donde  $\rho$  es la densidad, es decir, la masa por unidad de volumen del líquido.

La magnitud  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$  se denomina *viscosidad cinemática*, a diferencia del propio coeficiente  $\eta$ , denominado también por ello *viscosidad dinámica*. Fácilmente se ve que

$$[\nu] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}},$$

es decir, las dimensiones de  $\nu$  coinciden con las del coeficiente de difusión y con las de la conductibilidad térmica; la viscosidad cinemática es una especie de coeficiente de difusión de la velocidad.

Supongamos que el líquido fluye hallándose en contacto con una superficie sólida, por ejemplo, el líquido fluye por un tubo en contacto con las paredes. Entre la superficie del sólido y cualquier líquido real (o gas) siempre hay fuerzas de cohesión molecular, que conducen a que la capa del líquido en contacto directo con la pared del sólido, se retenga por completo como «pegada» al mismo. En otras palabras, la velocidad de la corriente se reduce a cero en la pared del sólido. A medida que nos alejamos de la pared ha-

cia el interior del líquido, la velocidad de éste aumenta y, a causa de la viscosidad, se crea un flujo de impulsión en el sentido hacia la pared desde el líquido. Por otro lado, como ya se sabe de la Mecánica, la variación de la impulsión del cuerpo con el tiempo es la fuerza que actúa sobre el mismo. Por eso, la impulsión  $\Pi$  transportada por unidad de tiempo a través de una superficie de área unidad y transmitida al fin y al cabo a la pared (de parte del líquido) es una fuerza de rozamiento que actúa sobre la unidad de superficie de la pared sólida de parte del líquido que fluye junto a la misma.

Con respecto a la simple fórmula indicada más arriba para el flujo  $\Pi$ , hay que hacer la siguiente observación. Aunque entre los fenómenos de difusión, conducción de calor y viscosidad hay la semejanza formal indicada más arriba, también existen entre ellos considerables diferencias debidas a que la concentración y la temperatura son magnitudes escalares, mientras que la velocidad es una magnitud vectorial. Aquí nos limitaremos al caso más simple cuando la velocidad posee en todas partes la misma dirección y sentido; sólo en este caso es justa la fórmula indicada de  $\Pi$ . La imposibilidad de aplicar esta fórmula cuando la velocidad  $u$  tiene distinto sentido en diferentes lugares se ve claramente en el ejemplo del líquido que gira uniformemente como un todo junto con el recipiente cilíndrico alrededor del eje de este último. La velocidad angular de las partículas del líquido aumenta con la distancia al eje del recipiente. No obstante no hay ningún flujo de impulsión, es decir, no surge ninguna fuerza de rozamiento en el líquido; la rotación uniforme del líquido como un todo (si no hay rozamiento en la suspensión del recipiente) no altera el equilibrio térmico y podría continuar infinitamente sin igualación de las velocidades.

## § 118.

## Viscosidad de los gases y de los líquidos

La magnitud del coeficiente de viscosidad de los gases se puede apreciar basándose en que los tres procesos, rozamiento interno, conducción del calor y autodifusión, se efectúan en el gas mediante el mismo mecanismo molecular. En este caso, la magnitud análoga al coeficiente de difusión es la viscosidad cinemática  $\nu = \eta/\rho$ . Por eso se puede afirmar que, para el gas, las tres magnitudes,  $\nu$ ,  $\chi$  y  $D$ , coinciden según el

orden de magnitud; así tenemos que  $v \sim \sqrt{v}$ . La densidad del gas  $\rho = nm$ , donde  $m$  es la masa de las moléculas y  $n$ , el número de las mismas por unidad de volumen; por eso, para el coeficiente de viscosidad  $\eta = \rho v$  se obtiene la expresión

$$\eta \sim n m v \sim \frac{n m v}{\sigma},$$

donde  $\sigma$  es la sección de las colisiones.

Se ve que el coeficiente de viscosidad, lo mismo que la conductividad térmica, no depende de la presión del gas. Como la velocidad eficaz  $v$  es proporcional a  $\sqrt{T}$ , se puede considerar que el coeficiente de viscosidad también es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura. No obstante, esta deducción es justa solamente en el grado en que se puede considerar constante la sección  $\sigma$  de las colisiones. En el § 112 se ha indicado que la sección aumenta algo al disminuir la temperatura. En correspondencia con ello, la viscosidad disminuirá con la temperatura con más rapidez que  $\sqrt{T}$ .

Hasta qué grado se observan regularmente en los gases los valores aproximados de las magnitudes  $v$ ,  $\chi$  y  $D$ , se ve, por ejemplo, de los correspondientes valores para el aire (a 0 °C): la viscosidad cinemática  $v=0,13$ , la difusividad térmica  $\chi=0,19$ , y el coeficiente de autodifusión del nitrógeno y del oxígeno  $D=0,18$ .

A continuación se dan los valores de los coeficientes de viscosidad de algunos gases y líquidos (a la temperatura de 20 °C):

Sustancia	$\eta$ g/s·cm	$v$ cm <sup>2</sup> /s	Sustancia	$\eta$ g/s·cm	$v$ cm <sup>2</sup> /s
Hidrógeno	$0,88 \cdot 10^{-4}$	0,95	Agua . . .	0,010	0,010
Aire . . .	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,150	Mercurio	0,0155	0,0014
Benceno	0,65	0,72	Glicerina	15,0	12,0

Es interesante señalar que siendo la viscosidad dinámica del agua considerablemente mayor que la del aire, con respecto a la viscosidad cinemática ocurre lo contrario.

La viscosidad de los líquidos generalmente disminuye con el aumento de la temperatura; esto es natural, ya que en este caso se facilita el desplazamiento mutuo

de las moléculas. En los líquidos de poca viscosidad, por ejemplo, en el agua, esta disminución de la viscosidad, aunque sensible, no es considerable.

No obstante hay líquidos, principalmente los orgánicos, (por ejemplo, la glicerina), cuya viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura muy rápidamente. Así, por ejemplo, al elevar la temperatura  $10^\circ$  (desde  $20^\circ\text{C}$  hasta  $30^\circ\text{C}$ ), la viscosidad  $\eta$  del agua disminuye solamente en un  $20\%$ , mientras que la de la glicerina, en 2,5 veces. La reducción de la viscosidad de estos líquidos se produce según la ley exponencial, proporcionalmente a un factor de la forma  $e^{-E/RT}$  (para la glicerina  $E \approx 65000$  J/mol). Como se sabe (comp. con el § 116), esta ley de dependencia de la temperatura significa que el desarrollo del proceso (en el caso considerado, el desplazamiento mutuo de las moléculas del líquido) está relacionado con la necesidad de vencer la barrera de potencial. Al descender la temperatura, el líquido viscoso se condensa con mayor rapidez transformándose en un cuerpo sólido amorfo. En el § 52 ya se ha indicado que la diferencia entre un líquido y un cuerpo sólido amorfo solamente es de carácter cuantitativo. Por ejemplo, la colofonia, a la temperatura ambiente es un sólido, y ya a  $50-70^\circ\text{C}$  se comporta como una sustancia fluida de gran viscosidad, pero mensurable, de  $10^9-10^4$  poises (como comparación señalemos que la consistencia de la miel o de la melaza corresponde a una viscosidad de unos  $5 \cdot 10^9$  poises).

Las propiedades mecánicas de esta clase de líquidos como la glicerina y la colofonia son interesantes también en otro sentido (para ser más concretos hablaremos solamente de la colofonia). La diferencia característica del sólido respecto del líquido es la resistencia a la variación de forma (caracterizada por el módulo de rigidez), resistencia que no posee el líquido. Se puede decir que la estructura molecular del líquido «se amolda» inmediatamente a la variación de la forma. En los líquidos típicos, esto se efectúa durante un instante de tiempo del orden de los períodos de las oscilaciones térmicas de las moléculas ( $10^{-10}-10^{-12}$  s). En la colofonia líquida, este «amoldamiento» exige mucho más tiempo, y si la acción deformadora varía rápidamente, puede no llegar a producirse el «amoldamiento» (a las temperaturas de  $50-70^\circ\text{C}$ , el tiempo característico de la colofonia es de  $10^{-4}-10^{-5}$  s). Por eso, bajo acciones de rápida variación (producidas, por ejemplo, por

las oscilaciones acústicas), esta sustancia se comportará como un sólido elástico de determinado módulo de rigidez, mientras que bajo acciones de lenta variación, se comportará como un líquido fluido ordinario de viscosidad determinada.

### § 119. Fórmula de Poiseuille

Apliquemos la fórmula  $\Pi = -\eta \frac{du}{dy}$  para resolver unos simples problemas relacionados con la corriente de un líquido viscoso.

Empecemos por el cálculo de la fuerza de rozamiento que aparece entre dos planos sólidos paralelos que se desplazan uno con respecto al otro y el espacio entre ellos lo llena un líquido de viscosidad  $\eta$ . Sea  $u_0$  la velocidad de este movimiento y  $h$ , la distancia entre los planos (en la fig. 1, el plano inferior está en

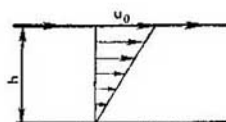


Fig. 1.

reposo y el superior se desplaza a la velocidad  $u_0$ ). El líquido adyacente a las paredes será arrastrado por éstas, de tal manera que la velocidad de la corriente del líquido junto a las paredes inferior y superior será respectivamente igual a cero y a  $u_0$ . En el espacio entre las paredes, la velocidad  $u$  variará según la ley lineal

$$u = \frac{u_0}{h} x,$$

donde  $x$  es la distancia desde la pared inferior (esta ley se obtiene de la misma manera que en el problema completamente análogo de la conducción del calor en una capa plana, V. el § 110). La fuerza de rozamiento buscada que actúa sobre  $1 \text{ cm}^2$  de superficie de cada uno de los planos y que tiende a frenar el movimiento relativo de los mismos, vendrá dada por la magnitud del flujo de impulsión  $\Pi$ , como se ha explicado en el § 117, y será

$$\Pi = \frac{u_0 \eta}{h},$$



es decir, es proporcional a la velocidad  $u_0$  de los planos e inversamente proporcional a la distancia entre ellos.

Veamos, además, cómo fluye el líquido por un tubo cilíndrico de radio  $a$  y longitud  $L$ . Las presiones  $p_1$  y  $p_2$  de los extremos del tubo son distintas; por consiguiente, el líquido fluirá por el tubo bajo la acción de la diferencia de presiones  $\Delta p = p_2 - p_1$ . La velocidad  $u$  de la corriente del líquido en todas partes va dirigida según el eje del tubo, y varía de magnitud según la perpendicular al eje (en dirección radial) dependiendo solamente de una coordenada, de la distancia  $r$  hasta el eje. Por eso, para el flujo de impulsión transmitido en dirección radial, se puede escribir la expresión

$$\Pi = - \eta \frac{du}{dr}.$$

Examinemos el volumen del líquido limitado, en el interior del tubo, por una superficie cilíndrica coaxial con el tubo y de radio  $r$ . El flujo total de la impulsión a través de esta superficie (de área igual a  $2\pi rL$ ) será igual a

$$2\pi rL\Pi = - 2\pi rL \eta \frac{du}{dr}.$$

Esta es la fuerza de rozamiento que actúa sobre el volumen considerado del líquido por parte del resto del mismo. Se compensa con la fuerza de la diferencia de las presiones aplicadas a los extremos del tubo, que es igual a  $\pi r^2 \Delta p$ . Igualando estas fuerzas se obtiene la ecuación

$$\frac{du}{dr} = - \frac{r}{2L\eta} \Delta p,$$

de donde

$$u = - \frac{r^2}{4L\eta} \Delta p + \text{const.}$$

La constante de integración se determina de la condición de ser igual a cero la velocidad en la superficie del tubo, es decir, cuando  $r=a$ . Definitivamente se obtiene que

$$u = \frac{\Delta p}{4L\eta} (a^2 - r^2).$$

De esta manera, el líquido que fluye por el tubo posee, como habitualmente se dice, un perfil parabólico de

velocidades: la velocidad varía según una ley cuadrática desde cero, en la pared hasta el valor máximo ( $u_{\max} = a^2 \Delta p / 4L\eta$ ), en el eje del tubo (fig. 2).

Determinemos la cantidad (masa  $M$ ) de líquido que sale del tubo por unidad de tiempo. Sea  $V(r)$  el volumen del líquido que sale por unidad de tiempo por

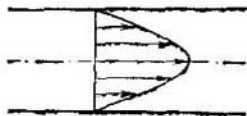


Fig. 2.

un cilindro de radio  $r$ . Estará claro que la diferencial de esta función será

$$dV(r) = u(r) dS,$$

donde  $u(r)$  es la velocidad del líquido a la distancia  $r$  del eje, y  $dS$ , el área del anillo de radio  $r$  y anchura  $dr$ . Como  $dS = 2\pi r dr$ , tendremos que

$$\begin{aligned} dV(r) &= 2\pi r u dr = \frac{\pi \Delta p}{2L\eta} (a^2 - r^2) r dr = \\ &= \frac{\pi \Delta p}{4L\eta} (a^2 - r^2) d(r^2). \end{aligned}$$

De donde

$$V(r) = \frac{\pi \Delta p}{4L\eta} \left( a^2 r^2 - \frac{r^4}{2} \right)$$

(la constante de integración se considera igual a cero porque debe verificarse que  $V(0) = 0$ ). El volumen total del líquido que sale del tubo por segundo es el valor  $V(r)$  cuando  $r = a$ . Multiplicándolo por la densidad  $\rho$  del líquido, se halla la masa buscada

$$M = \frac{\pi \Delta p}{8L\eta} a^4.$$

Esta fórmula se denomina *fórmula* (ecuación o ley) *de Poiseuille*. Se ve que la cantidad de líquido que sale del tubo es proporcional a la cuarta potencia del radio del tubo.

En los ejemplos examinados, las corrientes de los líquidos son estacionarias: la velocidad del líquido en cada lugar es constante. Recordemos un ejemplo de movimiento no estacionario.

Supongamos que un disco sumergido en el líquido realiza oscilaciones de torsión en su plano: el líquido, arrastrado por el disco, también realizará un movi-

miento oscilatorio. No obstante, estas oscilaciones se amortiguarán a medida que se alejen del disco, con lo cual surge la pregunta de cuál es el orden de magnitud de la distancia a que se produce un amortiguamiento considerable. Formalmente esta cuestión no se diferencia de la análoga examinada en el § 111 para las oscilaciones térmicas creadas por una lámina de temperatura variable. Sustituyendo en la fórmula del § 111 la difusividad térmica  $\chi$  por la viscosidad cinemática  $\nu$ , se obtiene la buscada «profundidad de penetración»  $L$  del movimiento oscilatorio del líquido:

$$L \sim \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de las oscilaciones.

## § 120.

## Método de semejanza

Hemos examinado los problemas más simples del movimiento del líquido. En los casos más complejos, la solución exacta del problema tropieza generalmente con grandes dificultades matemáticas y, como regla, insuperables. Por ejemplo, no se puede resolver el caso general del problema del movimiento, en el interior de un líquido, de un cuerpo sólido de forma esférica, que al parecer, es muy simple.

Debido a ello, al examinar distintas cuestiones del movimiento del líquido, adquieren gran importancia los métodos simples, basados en consideraciones sobre las dimensiones de las magnitudes físicas de que pueda depender este movimiento.

Examinemos, por ejemplo, el movimiento uniforme de un sólido esférico a través de un líquido, y supongamos que el problema se reduce a determinar la fuerza de resistencia  $F$  que sufre la esfera. En lugar de hablar del movimiento del sólido a través del líquido, se puede hablar del flujo del líquido que contornea al sólido inmóvil, problema completamente equivalente. Este planteamiento del problema responde a las observaciones hechas en el túnel aerodinámico sobre cómo contornea la corriente de gas al cuerpo en cuestión.

Las propiedades físicas del líquido que determinan su corriente o el movimiento de cuerpos sólidos extraños en el mismo, se caracterizan solamente por dos magnitudes: densidad  $\rho$  y coeficiente de viscosidad  $\eta$ . Además, en el caso considerado, el movimiento

depende también de la velocidad  $u$  de la esfera y del radio de la misma,  $a$ .

De esta manera, solamente tenemos a nuestra disposición cuatro parámetros con las siguientes dimensiones:

$$[\rho] = \frac{g}{cm^3}, \quad [\eta] = \frac{g}{cm \cdot s}, \quad [u] = \frac{cm}{s}, \quad [a] = cm.$$

Combinémoslos de manera que resulte una magnitud sin dimensiones. Antes que nada la dimensión  $g$  se puede excluir solamente de una manera: dividiendo  $\eta$  por  $\rho$ , es decir, resultando la relación  $\nu = \eta/\rho$  de dimensiones  $[\nu] = cm^2/s$ . Después, para excluir la dimensión  $s$  se divide  $u$  por  $\nu$ :  $[u/\nu] = 1/cm$ . Una magnitud sin dimensiones se obtiene multiplicando la relación  $u/\nu$  por el radio  $a$ . Esta magnitud se designa con el símbolo  $Re$

$$Re = \frac{ua}{\nu} = \frac{\rho ua}{\eta}$$

y se denomina *número de Reynolds*. Esta magnitud es una característica muy importante del movimiento del líquido. Está claro que otra magnitud cualquiera sin dimensiones sólo puede ser una función del número de Reynolds.

Volvamos a la definición de fuerza de resistencia. Esta fuerza tiene las dimensiones de  $g \cdot cm/s^2$ . Una magnitud de tales dimensiones creada con los mismos parámetros será, por ejemplo,  $\rho u^2 a^2$ . Cualquier otra magnitud de las mismas dimensiones puede representarse solamente como el producto de  $\rho u^2 a^2$  por cierta función del número de Reynolds, que no tiene dimensiones. Por eso se puede afirmar que la buscada fuerza de resistencia se expresará por una fórmula como

$$F = \rho u^2 a^2 f(Re).$$

Está claro que la desconocida función  $f(Re)$  no puede determinarse por consideraciones de las dimensiones. Pero mediante estas consideraciones se ha conseguido reducir el problema de determinación de una función de cuatro parámetros (la fuerza  $F$  en función de  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $u$  y  $a$ ), al problema de determinación de una función solamente, la  $f(Re)$ . Esta función puede determinarse, por ejemplo, experimentalmente. Midiendo la fuerza de resistencia de una esfera cualquiera en un líquido cualquiera y construyendo con los datos obtenidos un gráfico de la función  $f(Re)$ , se obtie-

ne la posibilidad de saber la fuerza de resistencia para el movimiento de cualquier esfera en cualquier líquido.

Las razones expuestas son de carácter general y se refieren, claro está, al movimiento estacionario en los líquidos de los cuerpos de forma cualquiera, y no sólo a los esféricos. En este caso se entenderá que la magnitud  $a$  del número de Reynolds es una dimensión lineal cualquiera del cuerpo de la forma considerada; así se obtiene la posibilidad de comparar la corriente del líquido que contornea cuerpos geoméricamente semejantes que se diferencian sólo por las dimensiones.

Los movimientos que se diferencian por los parámetros  $\rho, \eta, u, a$ , siendo iguales los valores del número de Reynolds, se denominan *semejantes*. En estos casos, el aspecto del movimiento de los líquidos se diferencia solamente en la escala de todas las características: distancias, velocidades, etc.

Aunque por brevedad se ha hablado de los líquidos, todo lo dicho se refiere también a los gases. La única condición que se considera cumplida es que la densidad del medio, líquido o gas, en su movimiento no sufre variación alguna sensible, de modo que se puede considerar constante; en estos casos, el medio en movimiento se denomina *incompresible*. Aunque desde el punto de vista ordinario, el gas es un medio fácilmente compresible, las variaciones de la presión que se producen en el gas en su movimiento, generalmente son insuficientes para variar en algo considerable la densidad del mismo. El gas dejará de comportarse como medio incompresible sólo a velocidades comparables con la del sonido.

## § 121.

## Ley de Stokes

Tornemos de nuevo a la fuerza de resistencia  $F$  de un cuerpo en un líquido o gas en movimiento.

A velocidades suficientemente pequeñas, la fuerza de resistencia es proporcional a la primera potencia de la velocidad. Para obtener esta dependencia de la fórmula

$$F = \rho u^2 a^2 f(\text{Re}),$$

hay que considerar que a pequeñas velocidades, la función  $f(\text{Re})$  tiene la forma de  $f(\text{Re}) = \text{const}/\text{Re}$ . Entonces se obtiene que

$$F = \text{const } \eta a u.$$

Se ve que de la proporcionalidad de la fuerza de resistencia respecto a la velocidad del movimiento, se desprende también la proporcionalidad respecto de las dimensiones lineales del cuerpo (y respecto del coeficiente de viscosidad del líquido).

La determinación del coeficiente de proporcionalidad en esta ley exige cálculos más minuciosos. En el movimiento de una esfera en un líquido resulta que la  $\text{const} = 6\pi$ , es decir,

$$F = 6\pi\eta au,$$

donde  $a$  es el radio de la esfera (esta ecuación se denomina *ley o fórmula de Stokes*).

Las razones arriba expuestas permiten señalar con mayor exactitud qué se entiende concretamente por la velocidad «suficientemente pequeña», que permite la aplicación de la fórmula de Stokes. Como se trata de la forma de la función  $f(\text{Re})$ , la condición buscada debe referirse a los valores del número de Reynolds, y como el número  $\text{Re}$  y la velocidad  $u$  (para las dimensiones dadas del cuerpo) son proporcionales entre sí, está claro que la condición de velocidad pequeña debe expresarse como una condición de pequeñez del número sin dimensiones  $\text{Re}$ :

$$\text{Re} = \frac{au}{\nu} \ll 1.$$

De esto se deduce que la condición de ser «suficientemente pequeña» la velocidad es de carácter relativo. La magnitud verdadera de las velocidades permisibles depende de las dimensiones del cuerpo en movimiento (y de la viscosidad del líquido). Si las dimensiones son muy pequeñas, por ejemplo, las de las diminutas partículas en suspensión en un líquido que realizan un movimiento browniano, la fórmula de Stokes se puede aplicar incluso para velocidades que, desde otro punto de vista, ya no se podrían considerar pequeñas.

Si una esfera se desplaza por un líquido solicitada por una fuerza exterior  $P$ , por ejemplo, la de la gravedad teniendo en cuenta la pérdida parcial del peso en el líquido, al fin y al cabo se establece un movimiento uniforme a una velocidad en que la fuerza  $P$  estará exactamente compensada por la fuerza de la resistencia. De la ecuación  $P = F$  se halla que esta velocidad será

$$u = \frac{P}{6\pi\eta a}.$$

Este fórmula se utiliza frecuentemente para determinar la viscosidad del líquido midiendo la velocidad de caída de una esferita sólida en el líquido. La viscosidad también se puede determinar con la fórmula de Poiseuille midiendo la velocidad de salida del líquido de un tubo por el cual se hace fluir a determinada diferencia de presiones.

Con la fórmula de Stokes está relacionado el método de medición de la carga elemental aplicado por primera vez por Millikan para medir la carga del electrón. En estos experimentos, pequeñísimas gotas obtenidas pulverizando aceite líquido, se introducen en el espacio entre las dos armaduras de un condensador plano. Las gotitas llevan cargas adquiridas por electrificación al pulverizarse o absorber iones del aire. Observando con el microscopio la caída de las gotitas debido solamente a su peso y determinada la velocidad, se puede hallar el radio con ayuda de la fórmula de Stokes, y después la masa de la gotita (cuya densidad se conoce). Después, eligiendo convenientemente la diferencia de potencial de las armaduras del condensador, se puede conseguir que la gota se pare: la fuerza de la gravedad dirigida hacia abajo se compensa con la eléctrica dirigida hacia arriba y que actúa sobre la gota cargada. Conociendo el peso de la gota y la intensidad del campo eléctrico, se puede calcular la carga de la gota. Estas mediciones demuestran que las cargas de las gotas resultan siempre iguales a un múltiplo entero de determinada magnitud: esta magnitud, evidentemente, será la carga elemental.

## § 122.

**Turbulencia**

La corriente del líquido, estudiada en el § 119, que fluye por un tubo, se caracteriza por la regularidad y suavidad de movimiento: cada partícula del líquido se desplaza según determinada trayectoria rectilínea y todo el aspecto de la corriente representa una especie de movimiento de diferentes capas del líquido a distintas velocidades, deslizándose unas con respecto a las otras. Este movimiento regular, estacionario del líquido se denomina *laminar*.

Resulta, sin embargo, que la corriente del líquido conserva este carácter solamente a números de Reynolds no muy elevados. Cuando fluye por un tubo, este número se puede determinar por la fórmula  $Re = ud/\nu$ , donde  $d$  es el diámetro del tubo y  $u$ , la velocidad media

del líquido. Si, por ejemplo, se aumenta la velocidad de la corriente (por un tubo de diámetro dado), en un momento determinado cambia por completo el carácter del movimiento. Este se convierte en irregular. En lugar de líneas suaves, las partículas describen trayectorias complicadas, sinuosas y que varían continuamente. Este movimiento se denomina *turbulento*.

La diferencia de los dos tipos de movimiento se revela claramente al observar la corriente del líquido por un tubo de vidrio, si se introduce en el flujo, mediante un tubito, un poco de líquido coloreado. A pequeñas velocidades, el líquido coloreado es arrastrado por la corriente fundamental en forma de hilo recto delgado, mientras que a grandes velocidades, este hilo se rompe y el líquido coloreado se mezcla rápida y casi uniformemente por toda la corriente.

Si se sigue atentamente la variación de la velocidad del líquido en un punto cualquiera del flujo turbulento, se observarán fluctuaciones caóticas, irregulares de la velocidad alrededor de cierto valor medio. Los valores medios de la velocidad describen el movimiento del líquido en el cual se considera que estas irregulares fluctuaciones turbulentas se han amortiguado. Esta velocidad media es la que se tiene en cuenta cuando se habla simplemente de la velocidad del flujo turbulento del líquido.

La mezcla producida por el movimiento turbulento de un líquido es un mecanismo de transmisión de la impulsión mucho más eficaz que el proceso de transmisión molecular mediante el rozamiento interno del flujo laminar. Por esta causa, el perfil de las velocidades según la sección del tubo en el flujo turbulento, se diferencia considerablemente de la distribución de las velocidades en el flujo laminar. En este último, la velocidad aumenta gradualmente desde la pared del tubo hasta el eje. En la corriente turbulenta, la velocidad casi es constante por la mayor parte del área de la sección del tubo y solamente en una delgada capa adyacente a la pared, disminuye rápidamente hasta el valor cero (como debe tener en la misma pared).

El pequeño papel de la viscosidad en comparación con la mezcla turbulenta tiene consecuencias más generales: la viscosidad, en general, no influye directamente en las propiedades del movimiento turbulento. Por eso, estas propiedades vienen determinadas por menor número de magnitudes que en el movimiento



laminar; entre ellas ya no se tiene el coeficiente de viscosidad del líquido. La posibilidad de formar combinaciones de magnitudes de tales o cuales dimensiones a partir de las magnitudes que quedan, se reduce cada vez más y, debido a ello, la aplicación del método de semejanza puede dar inmediatamente resultados más concretos.

Hallemos, por ejemplo, la dependencia entre la velocidad media  $u$  de la corriente que fluye por un tubo, y el gradiente de la presión que hace fluir la corriente, es decir, la relación  $\Delta p/L$ , donde  $\Delta p$  es la diferencia de presiones de los extremos del tubo, y  $L$ , la longitud del mismo. Las dimensiones de la magnitud  $\Delta p/L$  son  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$ . Para que resulten estas dimensiones, la única combinación que se puede hacer con las magnitudes de que disponemos (velocidad  $u$ , diámetro  $d$  del tubo y densidad del líquido  $\rho$ ) es  $\rho u^2/d$ . Por eso se puede afirmar que

$$\frac{\Delta p}{L} = \text{const} \frac{\rho u^2}{d},$$

donde  $\text{const}$  es un coeficiente numérico. De esta manera tenemos que en la corriente turbulenta que fluye por un tubo, la velocidad media al cuadrado (y no simplemente la velocidad como en el flujo laminar) es proporcional al gradiente de la presión. No obstante, hay que tener en cuenta que esta ley solamente se cumple con aproximación, ya que no se ha tenido en cuenta la influencia de la capa límite, en la cual disminuye rápidamente la velocidad y, por consiguiente, la viscosidad desempeña un considerable papel.

Ya se ha dicho que la corriente que fluye por un tubo se convierte en turbulenta a valores considerables del número de Reynolds. La experiencia enseña que para ello, el número  $Re$  no debe ser inferior a 1700. Para menores valores de  $Re$ , la corriente laminar es completamente estable. Esto significa que al perturbar un flujo mediante un agente exterior cualquiera (una sacudida del tubo, irregularidades en la entrada del tubo, etc.), las alteraciones que se producen en el flujo laminar, se amortiguan rápidamente. Por el contrario, cuando  $Re > 1700$ , las perturbaciones del flujo acarrearán la interrupción del régimen laminar y dan origen a la turbulencia. Tomando excepcionales medidas de precaución para disminuir las perturbaciones inevitables, se puede desplazar la transición

al régimen turbulento a valores de  $Re$  mucho más elevados; se ha conseguido observar el flujo laminar en un tubo incluso a  $Re=50\,000$ .

La turbulencia es característica, en general, cuando los valores del número de Reynolds son grandes. La turbulencia no sólo se produce al fluir un líquido (o gas) por un tubo, sino también al contornear diferentes sólidos o, lo que es lo mismo, al desplazarse estos sólidos por el interior del líquido. Detengámonos en el examen de este fenómeno.

En concordancia con la ley de semejanza explicada en el § 120, es indiferente cuál es la causa del gran valor del número de Reynolds: las grandes dimensiones  $a$  del cuerpo, la velocidad  $u$  o el pequeño valor de la viscosidad  $\eta$ . En este sentido de puede decir que a elevados números de Reynolds, el líquido se comporta como si poseyera muy poca viscosidad. Pero esto se refiere solamente a los líquidos que fluyen lejos de las paredes sólidas: mientras que junto a la superficie del sólido se forma una delgada *capa límite* o superficial en la cual la velocidad disminuye desde el valor correspondiente al movimiento sin rozamiento, hasta cero, que corresponde a la adhesión del líquido viscoso a la pared. La capa límite será tanto más delgada, cuanto mayor sea el número de Reynolds. En el interior de esta capa la viscosidad varía rápidamente y, por lo tanto, la viscosidad del líquido desempeña determinado papel.

Las propiedades de la capa límite conducen al importante fenómeno del llamado *desprendimiento* o *disrupción del flujo* al contornear un cuerpo.

El líquido, al pasar sobre un cuerpo, al principio se desplaza por la parte anterior del mismo, que se ensancha. En este caso parece que las capas o estratos, del líquido se comprimen y en correspondencia con esto, aumenta la velocidad y disminuye la presión, como se desprende de la ecuación de Bernoulli (V. el § 61). Al pasar el líquido por la parte posterior del cuerpo, que va disminuyendo, parece que las capas van ensanchándose, la velocidad disminuye y la presión se eleva. Así tenemos que en esta parte del flujo, la presión aumenta en dirección al movimiento, es decir, surge una diferencia de presiones que se contrapone al movimiento del líquido. Esta diferencia de presiones que surgen en el flujo fundamental, actúa también sobre el líquido de la capa límite, frenándola. Las partículas del líquido de la capa límite, que se desplazan más lentamente que el líquido de las capas

exteriores, empiezan a moverse con mayor lentitud aún y, a un aumento suficiente de la presión (a medida que nos desplazamos a lo largo del cuerpo sumergido) se paran incluso, y después empiezan a moverse en dirección contraria. De esta manera, cerca de la superficie del cuerpo surge un movimiento de retroceso, a pesar de que el flujo fundamental continúa avanzando como antes. A medida que nos desplazamos más y más a lo largo del cuerpo, el flujo invertido o contracorriente se ensancha cada vez más y, al fin y al cabo, desplaza al flujo exterior y se produce el desprendimiento o la separación de la corriente de la pared.

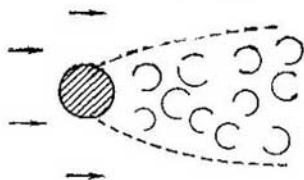


Fig. 3.

Pero este movimiento de flujo invertido resulta completamente inestable y se convierte en seguida en turbulento. La turbulencia se propaga según la corriente del líquido y, a consecuencia de ello, detrás del cuerpo se produce una larga zona de líquido en movimiento turbulento, denominada *estela turbulenta* (de flujo), como esquemáticamente se representa en la fig. 3. Para una esfera, por ejemplo, la estela surge aproximadamente para los valores de  $Re \approx 1\ 000$  (siendo  $Re = \frac{du}{\nu}$ , donde  $d$  es el diámetro de la esfera).

A grandes números de Reynolds, la estela turbulenta es la fuente principal de la resistencia del cuerpo que se desplaza por un líquido. En estas condiciones, para determinar la ley de la resistencia se pueden utilizar de nuevo las razones de unidades dimensionales. La fuerza  $F$  de resistencia que surge un cuerpo de forma determinada, puede depender solamente de las dimensiones del cuerpo  $a$ , de la velocidad del mismo  $u$  y de la densidad del líquido  $\rho$ , pero no de la viscosidad del líquido. De estas tres magnitudes solamente se puede formar una combinación con las dimensiones de fuerza, a saber, el producto  $\rho u^2 a^2$ . Por eso se puede afirmar que

$$F = \text{const } \rho u^2 a^2,$$

donde la const es un coeficiente que depende de la forma del cuerpo. De esta manera tenemos que a grandes números de Reynolds, la fuerza de resistencia es proporcional al cuadrado de la velocidad (esta circunstancia se conoce con el nombre de *ley de resistencia de Newton*). Esta fuerza también es proporcional al cuadrado de las dimensiones lineales del cuerpo, que es lo mismo que ser proporcional al área de la sección transversal (la cual es proporcional a  $a^2$ ). Por último, la fuerza de resistencia resulta proporcional a la densidad del líquido. Recuérdese que en el caso contrario, de números pequeños de Reynolds, la resistencia del líquido es proporcional a la viscosidad del mismo y no depende de la densidad. Mientras a pequeños valores de  $Re$ , la resistencia viene determinada por la viscosidad del líquido, a grandes  $Re$  a primer plano pasa la influencia de la inercia (de la masa) del líquido.



Fig. 4.

La resistencia a grandes números de Reynolds depende en alto grado de la forma del cuerpo. La forma del cuerpo determina el punto de separación de la corriente y con ello, la anchura de la estela. Cuanto más estrecha sea la estela, tanto menor será la resistencia relacionada con la misma. Esta circunstancia determina la elección de la forma del cuerpo para que sufra la menor resistencia posible. Esta forma se dice que es *aerodinámica*.

El cuerpo aerodinámico debe ser redondeado por delante y alargado por detrás afilándose suavemente hacia el extremo, como se representa en la fig. 4 (el dibujo puede representar el perfil de la sección longitudinal de un cuerpo de rotación alargado, y puede ser la sección de una «ala» de gran envergadura). Los flujos que resbalan a lo largo de un cuerpo de esta clase parece que se juntan suavemente por detrás, sin desviarse mucho hacia lado alguno; con ello se evita la rápida elevación de la presión en la dirección del flujo. El desprendimiento de la corriente se produce solamente junto al extremo agudo, por lo cual, la anchura de la estela turbulenta es muy pequeña. Al hablar de la resistencia a grandes velocidades hay

que recordar que todo lo dicho se refiere a velocidades pequeñas con respecto a la del sonido, es decir, cuando el líquido se puede considerar incompresible.

### § 123. Gases enrarecidos

Todas las conclusiones sacadas en los §§ 113 y 118 sobre los procesos de transporte en los gases, son justas mientras el gas no esté muy enrarecido. Precisamente el recorrido de las moléculas debe ser pequeño en comparación con las dimensiones de los cuerpos considerados (del recipiente en que se halla el gas, de los cuerpos que se desplazan a través del gas, etc.). Sin embargo, ya a las presiones de  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  mm Hg, el recorrido aumenta hasta 10—100 cm, igualándose e incluso superando las dimensiones habituales de los instrumentos. Con una situación análoga nos encontramos en las cuestiones relacionadas con los vuelos espaciales alrededor de la Tierra: ya a la altura de unos 100 km, el recorrido de las partículas del gas ionizado a esa altura es de decenas de metros.

Aquí denominaremos gases enrarecidos a los que el recorrido de las moléculas sea grande en comparación con las dimensiones del cuerpo. Este criterio depende no sólo del estado del propio gas, sino también de las dimensiones de los cuerpos que realmente se estudian. Por eso, un mismo gas puede comportarse como enrarecido y como no enrarecido, según las condiciones en que se halle.

Veamos la transmisión de calor entre dos láminas sólidas calentadas a distintas temperaturas e introducidas en un gas. El mecanismo de este proceso en gases no enrarecidos y enrarecidos es completamente diferente. En el primer caso, la transmisión de calor de la pared más caliente a la menos caliente se efectúa mediante una «difusión de energía» gradual que se transmite de molécula a molécula al chocar entre sí. Pero si el recorrido  $l$  de las moléculas del gas es grande en comparación con la distancia  $h$  entre las láminas, las moléculas, en el espacio entre las placas, no sufren ninguna colisión prácticamente entre sí y, al reflejarse desde una lámina, se desplazan libremente hasta chocar con la otra. Las moléculas que han adquirido de la lámina más caliente cierta energía, se alejan de esta lámina y después, al chocar con la menos caliente, le ceden parte de la energía.

Es evidente que no tiene ningún sentido hablar del

gradiente de temperatura en el espacio entre las láminas. Pero, por analogía con la expresión  $q = -\kappa \frac{dT}{dx}$  del flujo de calor, determinemos ahora la «conductibilidad térmica» del gas enrarecido mediante la relación

$$q = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{h},$$

donde  $T_2 - T_1$  es la diferencia de temperatura de las láminas. El orden de magnitud de este coeficiente se puede apreciar directamente por analogía con la expresión deducida en el § 113 para la conductibilidad térmica corriente

$$\kappa \sim \frac{vnc}{N_0}.$$

Sin necesidad de repetir de nuevo todos los razonamientos, baste observar que en lugar de las colisiones de las moléculas entre sí, tenemos que las moléculas chocan directamente con las láminas, por eso el recorrido libre  $l$  de esta fórmula habrá que sustituirlo por la distancia entre las láminas  $h$ :

$$\kappa \sim \frac{vhnc}{N_0}$$

(recordemos que  $c$  es el calor molar del gas;  $v$ , la velocidad eficaz de las moléculas, y  $n$ , el número de moléculas por  $\text{cm}^3$ ). Colocando aquí  $n = p/kT$  y sustituyendo el producto  $N_0 k$  por la constante de los gases  $R$ , se obtiene

$$\kappa \sim ph \frac{vc}{RT}.$$

Se ve que la «conductibilidad térmica» de un gas enrarecido es proporcional a la presión del mismo, en contraposición a la conductibilidad térmica de un gas no enrarecido, que no depende de la presión. Sin embargo hay que subrayar que esta conductibilidad aquí ya no es una magnitud característica del gas, sino que depende también de la distancia  $h$  entre los dos cuerpos.

En la disminución de la conducción de calor, con la presión, de un gas enrarecido se basa la utilización del espacio en que se ha hecho el vacío para el aislamiento térmico, por ejemplo, en los llamados frascos de Dewar para conservar los gases licuados, recipientes

tes de doble pared donde se ha hecho el vacío. A medida que se va haciendo el vacío, al principio no varía la conducción del calor del aire y sólo cuando el recorrido de las moléculas se puede comparar con la distancia entre las paredes del recipiente, la conducción del calor empieza a bajar rápidamente.

Un carácter análogo tiene también el rozamiento interno en los gases enrarecidos. Sean, por ejemplo, dos superficies sólidas, entre las cuales hay una capa de gas enrarecido, y que se desplazan una con respecto a la otra a la velocidad  $u$ . El «coeficiente de viscosidad» del gas lo determinaremos de la relación

$$\Pi = \eta \frac{u}{h},$$

donde  $\Pi$  es la fuerza de rozamiento (por  $\text{cm}^2$ ) que actúa sobre las superficies sólidas, y  $h$ , la distancia entre ellas. Sustituyendo en la fórmula obtenida en el § 118,  $\eta \sim n m v l$ , el recorrido  $l$  por  $h$ , se obtiene

$$\eta \sim n m v h.$$

Colocando en esta fórmula  $n = p/kT$  y  $kT \sim mv^2$ , se obtiene definitivamente que

$$\eta \sim \frac{p h}{v}.$$

Así se tiene que el «coeficiente de viscosidad» del gas enrarecido también es proporcional a la presión. Lo mismo que la conductibilidad térmica, esta magnitud no sólo depende de las propiedades del mismo gas, sino también de las dimensiones características que figuran en el problema considerado.

Apliquemos el valor obtenido de  $\eta$  para apreciar la fuerza de resistencia  $F$  que sufre un cuerpo que se desplaza por un gas enrarecido. En este caso por  $h$  se comprenderán las dimensiones lineales  $a$  del cuerpo. La fuerza de rozamiento por  $\text{cm}^2$  de la superficie del cuerpo será

$$\Pi \sim \eta \frac{u}{a} \sim \frac{p u}{v},$$

siendo  $u$  la velocidad del cuerpo. Multiplicando esta fuerza por el área de la superficie  $S$  del cuerpo, se obtiene

$$F \sim \frac{u p S}{v}.$$

De esta manera tenemos que la resistencia que ofrece el gas enrarecido, es proporcional al área de la super-

ficie del cuerpo, a diferencia de la resistencia en un gas no enrarecido, que es proporcional a las dimensiones lineales del cuerpo.

Dentengámonos, además, en ciertos fenómenos interesantes relacionados con la salida de un gas enrarecido por estrechos orificios, de dimensiones pequeñas en comparación con el recorrido de las moléculas. Esta salida, denominada *efusión*, no se parece en nada a la salida o escape habitual a través de un orificio grande por el cual el gas sale en forma de chorro continuo. En la efusión, las moléculas salen del recipiente independientemente una de otra, formando un «haz molecular», en el cual cada molécula se desplaza a la misma velocidad con que ha llegado al orificio. En la efusión, la velocidad de salida del gas, es decir, el número de moléculas que salen por segundo del orificio, es una magnitud de orden igual al producto  $Snv$ , donde  $S$  es el área del orificio. Como  $n = p/kT$ , y  $v \sim \sqrt{kT/m}$ , tendremos que

$$Snv \sim \frac{pS}{\sqrt{mkt}}$$

Señalemos que la velocidad de efusión disminuye con el aumento de la masa de las moléculas. Por eso, en la efusión de una mezcla de dos gases, el gas saliente será rico en el componente más ligero. En este fenómeno se basa uno de los métodos más usados de separación de isótopos.

Sean dos recipientes con gases a diferentes temperaturas,  $T_1$  y  $T_2$ , y que se comunican entre sí mediante un pequeño orificio o un tubo de pequeño diámetro. Si los gases no estuviesen enrarecidos, en ambos recipientes se establecería la misma presión, de manera que en el orificio, las fuerzas con que ambos gases actúan uno sobre el otro, fuesen iguales. Sin embargo, para los gases enrarecidos estas consideraciones pierden el sentido, ya que las moléculas pasan libremente a través del orificio sin chocar entre sí. En este caso, las presiones  $p_1$  y  $p_2$  se establecen de manera que el número de moléculas que pasan por el orificio en ambos sentidos, sea el mismo. Según la fórmula obtenida para la velocidad de salida, esto significa que debe cumplirse la condición

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$$

Así tenemos que en ambos recipientes se establece una presión distinta, siendo así que en el de temperatu-



ra más elevada la presión será mayor. Este fenómeno se denomina *efecto de Knudsen*. Hay que tenerlo en cuenta, en particular, al medir presiones muy bajas, ya que la diferencia de temperatura del gas que se estudia y del gas del instrumento de medición, acarrea también la correspondiente diferencia de presión.

## § 124.

## Superfluidez

Ya se ha indicado que el helio líquido es un cuerpo físico excepcional por sus propiedades, un «líquido cuántico» cuyas propiedades no se pueden comprender basándose en las concepciones de la Mecánica clásica. Esto ya se revela en el hecho de que el helio permanece líquido a todas las temperaturas incluso hasta la de cero absoluto (V. el § 72).

El helio pasa al estado líquido a  $4,2^{\circ} \text{K}$ . A la temperatura de unos  $2,2^{\circ} \text{K}$ , el helio, permaneciendo líquido, sufre otro cambio, una transición de fase de segundo orden (V. el § 74). El helio líquido a temperaturas superiores al punto de transición se denomina helio *I*, y el de temperatura inferior, helio *II*. Las propiedades que se describen a continuación, corresponden al helio *II*.

Una de estas propiedades es la enorme velocidad de transmisión del calor del helio líquido. Las diferentes temperaturas de los extremos de un tubo capilar lleno de helio se igualan con extremada rapidez, así que el helio *II* resulta ser el mejor de los conocidos conductores del calor. Esta propiedad, dicho sea de paso, explica la variación que salta a la vista al observar visualmente la transformación del helio *I* en helio *II*: la superficie del líquido, que hierve continuamente, al alcanzar el punto de transición súbitamente se tranquiliza y se hace lisa. La causa consiste en que debido a la gran rapidez de sustracción del calor de las paredes del recipiente, en éstas no se forman las burbujas de vapor características de la ebullición y el helio *II* se evapora solamente de su superficie descubierta.

No obstante, la propiedad fundamental, primaria, del helio líquido es otra, la denominada *superfluidez*, descubierta por P. L. Kápitsa. Se trata de la viscosidad del helio líquido.

La viscosidad de un líquido puede medirse según la velocidad con que fluye por finos capilares. Pero en el caso considerado este método no sirve y se necesita un método que permita el paso a mayor cantidad de

líquido que en el capilar. Esto se consigue en el experimento en el que el helio II fluye por una rendija muy estrecha (de unos  $0,5\mu$ ) entre dos discos pulidos de vidrio (fig. 5). Sin embargo, incluso en estas condiciones, no se consigue revelar ninguna viscosidad del helio líquido, lo cual testimonia que es igual a cero. La ausencia de viscosidad en el helio II se denomina superfluidez.

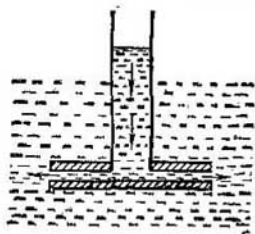


Fig. 5.

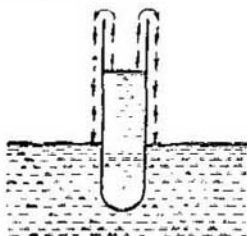


Fig. 6.

Con la superfluidez del helio II está directamente relacionado el fenómeno de flujo de película. Los niveles del helio líquido de dos recipientes separados por un tabique o pared, se igualan con el tiempo. Esto trasiego se efectúa por una finísima película (de unos centenares de angstromes de espesor) formada por el helio líquido en las paredes; película que en este caso desempeña la función de sifón (fig. 6). El propio hecho de formarse la película no es una propiedad peculiar sólo del helio II. Cualquier líquido que moje una superficie sólida forma una película. Sin embargo, en los líquidos corrientes, la formación de la película y su expansión por la superficie, se efectúan con extremada lentitud debido a la viscosidad del líquido. Mientras que la formación y desplazamiento de la película del helio II se producen rápidamente debido a la superfluidez del mismo. La velocidad del flujo de película, llega a ser de decenas de centímetros por segundo. Arriba se ha hablado de la viscosidad del helio medida por la velocidad a que fluye el líquido por una rendija fina. Pero la viscosidad del líquido puede medirse también de otra manera. Si un disco o cilindro suspendido y sumergido en un líquido efectúa oscilaciones de torsión alrededor del eje, el rozamiento que sufre y que frena las oscilaciones será una medida de apreciación de la viscosidad. Resulta que en estas

mediciones, el helio II revela una pequenísima viscosidad, que no es igual a cero ni mucho menos (es del orden de  $10^{-8}$  poises).

La teoría que explica estas propiedades paradójicas del helio líquido, no se puede exponer aquí antes de explicar los fundamentos de la mecánica cuántica (esta teoría la ha expuesto L. D. Landáu). No obstante describiremos el cuadro físico a que nos lleva esta teoría.

Generalmente se considera como cosa que se cae por su peso, que para describir el movimiento de un líquido es suficiente por completo indicar la velocidad en cada lugar de la corriente. Pero este postulado resulta injusto para describir el movimiento del líquido cuántico, como lo es el helio II.

Resulta que el helio II puede efectuar dos movimientos al mismo tiempo, así que para describir la corriente hay que indicar el valor de dos velocidades, y no de una, para cada punto de la misma. Para mayor claridad supongamos que el helio II es una mezcla de dos líquidos, dos componentes, que pueden desplazarse independientemente «uno a través del otro» sin rozamiento entre sí. Pero en realidad el líquido es uno, y hay que subrayar que este modelo de «líquido doble» del helio II no es más que un cómodo método para describir los fenómenos que se producen. Como cualquier descripción de los fenómenos cuánticos utilizando términos clásicos, este método no es completamente adecuado; cosa natural si se recuerda que nuestras concepciones y representaciones son una reflexión de todas los fenómenos, cosas, etc. con que se tropieza en la vida corriente, mientras que los fenómenos cuánticos generalmente se revelan en un micromundo inaccesible a nuestras percepciones directas.

Cada uno de los dos movimientos simultáneos del helio líquido está relacionado con el desplazamiento de una masa determinada de líquido. En este sentido se puede hablar de las densidades de ambas «componentes» del helio II, aunque hay que subrayar de nuevo que esta terminología no significa de ninguna manera la división real de los átomos de la sustancia en dos categorías. Cada uno de los dos movimientos es una propiedad colectiva de gran número de unos mismos átomos del líquido.

Ambos movimientos son completamente distintos por sus propiedades. Uno de los movimientos se produce como si la «componente» correspondiente no

poseyera viscosidad alguna; esta componente se denomina *superfluida*. La otra componente, denominada *normal*, se mueve como un líquido viscoso corriente. Con esto no se acaban las diferencias entre las dos clases de movimiento en el helio II. La diferencia más importante reside en que la componente normal transporta calor en su movimiento, mientras que el movimiento superfluido no va acompañado de transporte alguno de calor. En cierto sentido se puede decir que la componente normal es el propio calor, que en el helio líquido se independiza separándose de la masa común del líquido y parece que adquiere la capacidad de desplazarse con respecto a cierto «campo» o «fondo» que se halla a la temperatura del cero absoluto. Este cuadro se diferencia radicalmente de la representación clásica, habitual, del calor como movimiento desordenado de átomos inseparable de toda la masa de la sustancia.

Estos conceptos permiten explicar directamente los resultados principales de los experimentos descritos. Antes que nada se elimina la contradicción entre las mediciones de la viscosidad del líquido según el rozamiento que sufre el disco al girar, y según fluye el líquido a través de la rendija. En el primer caso, el disco se frena porque al girar en el helio líquido, roza con la parte «normal» y en realidad se mide la viscosidad de esta componente. En el segundo caso, por la rendija fluye la parte superfluida del helio, mientras que la componente normal, que posee viscosidad, se detiene «infiltrándose» por la rendija muy lentamente; así, en este experimento se determina que la componente superfluida no posee viscosidad. Pero como el movimiento superfluido no transporta calor, al fluir el helio por la rendija parece como si se filtrase el líquido sin el calor, y éste se quedase en el recipiente. En el caso límite ideal, sería suficiente una fina rendija para que el líquido que fluye se hallase a la temperatura de cero absoluto. En el experimento real, el líquido que fluye tiene una temperatura más baja que la del recipiente, pero no igual al cero absoluto. Así, al comprimir el helio II para hacerlo pasar por un filtro poroso, se consigue disminuir la temperatura del helio en  $0,3-0,4^\circ$ , que para las temperaturas de no más de  $1-2^\circ K$ , es una gran magnitud.

Con la misma naturalidad se explica la enorme velocidad de conducción del calor del helio II. En lugar del lento proceso de transporte molecular de energía

en la conducción habitual del calor, en este caso se produce un rápido proceso de transporte de calor por el flujo de la componente normal del líquido. La relación del proceso de conducción de calor en el helio II con la aparición de movimiento en el mismo, se demuestra claramente con un experimento, cuya idea reside en lo siguiente: ante el orificio de un pequeño recipiente lleno de helio líquido y sumergido en helio líquido, se coloca una aleta ligera (fig. 7). Al calentar el helio del recipiente pequeño, la aleta se desvía. Esto se debe a que el calor sale del recipiente pequeño en forma de chorro de la componente viscosa normal, el cual desvía la aleta que se halla ante el orificio. Al encuentro de este chorro penetra

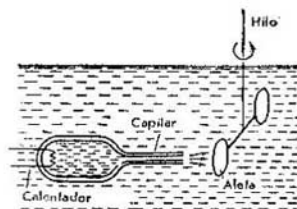


Fig. 7.

en el recipiente una corriente de la componente superfluida, de manera que la cantidad real de líquido del recipiente pequeño no varía, permaneciendo lleno. Como no posee viscosidad, la componente superfluida no mueve la aleta al contornearla.

Las dos componentes del helio II se revelan directamente en el experimento cuya idea consiste en que al girar un recipiente cilíndrico con helio líquido, parte de la masa, la componente normal, que roza con la superficie de las paredes, es arrastrada, mientras que la parte superfluida debe permanecer en reposo (en el experimento real, el giro se sustituye por oscilaciones de torsión en recipiente de una pila de gran número de discos delgados, con lo cual aumenta el área de la superficie que arrastra al líquido). A temperaturas superiores a la del punto de transición (helio I), todo el líquido se halla en estado normal y todo es arrastrado por las paredes que giran. En el punto de transición aparece por primera vez una nueva propiedad cualitativa del líquido: la componente superfluida; en esto reside la naturaleza de la transición de fase de segundo orden en el helio líquido. A medida que va bajando la temperatura, la parte

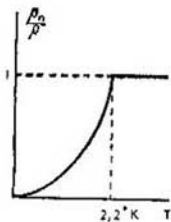


Fig. 8.

de la componente superfluida aumenta y a la temperatura del cero absoluto, el líquido debe transformarse todo en superfluido. En la fig. 8 se representa el aspecto de la dependencia con respecto a la temperatura, de la relación entre la densidad  $\rho_n$  de la componente normal del helio líquido y la densidad total del líquido  $\rho$  (se sobrentiende que la suma de las densidades de las componentes normal,  $\rho_n$ , y superfluida,  $\rho_s$ , siempre es igual a la densidad total,  $\rho$ ).

Por último, detengámonos en otro fenómeno más del helio líquido, relacionado con la propagación de las ondas acústicas por el líquido. Como se sabe, en un líquido corriente, las ondas sonoras son la propagación por el mismo de un proceso de compresiones y dilataciones. En este caso, cada partícula del líquido efectúa un movimiento oscilatorio, desplazándose alrededor de una posición media de equilibrio, a una velocidad que varía periódicamente. Pero en el helio II se pueden producir simultáneamente dos distintos movimientos a diferentes velocidades. Debido a ello aparecen dos posibilidades, diferentes en esencia, de movimiento de la onda acústica. Si ambas componentes del líquido efectúan el movimiento oscilatorio en el mismo sentido como si se desplazan juntas, tendremos una onda sonora del mismo carácter que la del líquido corriente.

Pero las dos componentes también pueden efectuar las oscilaciones en sentidos opuestos, desplazándose al encuentro «una por el interior de la otra», de manera que la cantidad de masa transportada en uno y otro sentido casi se compensa. En esta onda, onda del segundo sonido denominada *onda de temperatura* o *de entropía* o simplemente *segundo sonido*, casi no se producen compresiones y dilataciones del líquido. Pero en el líquido tienen lugar oscilaciones periódicas de temperatura, ya que las mutuas oscilaciones de las componentes normal y superfluida, en realidad son oscilaciones del calor con respecto a un «campo o fondo superfluido». Así se tiene que la onda del segundo sonido es una especie de «onda de temperatura»; por consiguiente es natural que para crear una onda de éstas, haya que utilizar una fuente en forma de calentador de temperatura periódicamente variable.

Todo el tiempo se ha estado hablando del helio líquido. Hay que concretar que lo dicho se refiere a uno de los isótopos del helio, al isótopo corriente  $He^4$  o helio 4. Además existe otro isótopo más raro,

el  $\text{He}^4$  o helio 3. Aplicando los métodos de la Física nuclear se puede obtener este isótopo en suficientes cantidades para la licuefacción y experimentación del mismo. Esto también es un «líquido cuántico», pero un líquido de propiedades completamente diferentes y, en particular, no superfluido. Aunque químicamente los dos isótopos del helio son completamente idénticos, entre ellos hay una diferencia excepcionalmente importante debido a que los núcleos de los átomos del  $\text{He}^4$  constan de un número par de partículas (protones y neutrones), mientras que los del  $\text{He}^3$ , constan de un número impar de las mismas. Esta diferencia conduce a que las propiedades cuánticas de ambas sustancias sean completamente distintas y con ello, las cualidades físicas de los correspondientes líquidos.

# INDICE

## ALFABÉTICO

- Acción amortiguadora 287  
 Aceleración 21  
   — angular 88  
   — de la gravedad 72  
 Adsorbente 299  
 Adsorción 299  
 Aerosol 312  
 Afinidad electrónica 122  
 Agente con actividad superficial 300  
 Amortiguamiento aperiódico 108  
 Amplitud de la oscilación 100  
 Análisis térmico 269  
 Angström 126  
 Ángulo de contacto 302  
   — de deslizamiento 323  
   — de torsión 326  
 Aniones 282  
 Anisotropía 145  
 Atomo — gramo 118  
 Átomos 118  
 Autodifusión 356
- Balanza de torsión 326  
 Bar 164  
 Baria 164 (N. del T.)  
 Barrera de potencial 43  
 Brazo de la impulsión 49
- Calor, cantidad de 181  
   — de dilución 250  
   — — disolución 250  
   — — latente 219  
   — — molar (molecular) 187  
   — — reacción 272  
   — — solución 250  
   — total 186  
 Caloría 185  
 Cámara de niebla (de Wilson) 311  
 Campo central 52  
   — de fuerzas 30  
   — eléctrico 56  
   — — de un hilo rectilíneo cargado 67
- — de un plano cargado 68  
   — — de una esfera cargada 65  
   — —, propiedad de superposición del 59  
   — gravitatorio 69  
   — uniforme 30  
 Cantidad de calor 181  
 Capacidad calorífica 185  
   — — a presión constante 185  
   — — a volumen constante 185  
   — — de los gases 187  
 Carga eléctrica 56  
   — elemental 119  
 Catálisis 290  
 Cationes 282  
 Centro de gravedad 91  
   — de masas (de inercia) 19  
   — de simetría (de inversión) 129  
 Centros activos 294  
   — de condensación 225  
   — de formación de vapor 225  
 Cero absoluto 161  
 Ciclo de Carnot 207  
 Clases cristalinas 145  
 Coagulación 313  
 Coeficiente de amortiguamiento 107  
   — (factor) de amplificación 116  
   — de autodifusión 356  
   — de compresibilidad 191  
   — de difusión 341, 355  
   — — — térmica 361  
   — — dilatación térmica 192  
   — de Poisson 317  
   — de rozamiento 338  
   — — — estático 339  
   — de tensión superficial 296  
   — de viscosidad 365  
 Colisiones 43  
 Coloide 312
- — hidrófilo 313  
   — — hidrófobo 313  
 Compresibilidad 232  
 Concentración de soluciones 250  
   — molar 250  
   — superficial 299  
 Condensación 225  
   — capilar 309  
   — inversa 265  
 Conducción del calor 341, 343  
   — — — en los gases 354  
 Conductibilidad térmica 343  
 Constante capilar 308  
 Constante de amortiguamiento 107  
   — de Boltzmann 160  
   — de equilibrio 277  
   — de Faraday (faraday) 119  
   — de gravitación 69  
   — de ionización (de disociación) 284  
   — de la red 140  
   — de los gases 171  
 Contenido térmico (calorífico) 186  
 Convección 343  
 Cortadura 323  
 Cristales 133  
   —, defectos de los 330  
   — líquidos 247  
   —, ordenación de los 245  
 Cuerpos condensados 190  
 Colombio 57  
 Curva [línea] de vapor 216, 262  
   — — — líquido 262  
 Choque central 45  
 Choques 43  
   — elásticos 43  
   — inelásticos 44
- Decrecimiento logarítmico de la oscilación 108  
 Decremento logarítmico de la oscilación 108



- Defectos de los cristales 330  
 Deformación 315  
 — de costadura 323  
 — de deslizamiento 323  
 — elástica 327  
 Deformación homogénea 319  
 — plástica 327  
 — por (simple) compresión 315, 319  
 — — — tracción 315  
 Deslizamiento 322  
 Destilación fraccionada 264  
 Deuterio 124  
 Deuterón 124  
 Diagrama de fases (de constitución) 216  
 — — — del agua 238  
 — — — del azufre 238  
 — — — del carbono 240  
 — — — del helio 236  
 — vectorial 109  
 Diferencia de presión 306  
 Difusión 341  
 — en los gases 354  
 — — — sólidos 362  
 — térmica 360  
 Difusividad (térmica) 344  
 Dimensiones de las magnitudes físicas 26  
 Disipación de la energía 106  
 — de borde 330  
 Dislocación en espiral 331  
 Disociación electrofítica 282  
 — —, grado de 279  
 Distancia nodal (de la red cristalina) 134  
 Distribución de Boltzmann 173  
 — de Maxwell — Boltzmann 175  
 Duración (tiempo) de las oscilaciones 107  
 Ebullición 224, 261  
 Ecuación adiabática (de Poisson) 197  
 — de Bernoulli 203  
 — de Clapeyron Clausius 219  
 — de Einstein 360  
 — de estado 165  
 — — del gas perfecto 170  
 — de Poiseuille 372  
 — de Van der Waals 228  
 — del movimiento del cuerpo que gira 87  
 — — — del punto material 24  
 — general del proceso adiabático 196  
 Efecto calorífico (térmico) 273  
 — de Knudsen 387  
 — (expansión) Joule-Thomson 199  
 Efecto de tampón 287  
 Efusión 386  
 Eje de inversión (de rotación refleja, de giro reflejo, giroides) 130  
 — helicoidal (de tornillo) 144  
 — s de simetría 129  
 Electrolitos 282  
 Electrón 119  
 Electrón-voltio 121  
 Elementos de simetría 129  
 Estereoisómeros ópticos 133  
 Elevación capilar de un líquido 307  
 Emulsión 312  
 Enantiomorfismo 132  
 Energía centrifuga 97  
 — cinética 36, 82  
 — de activación 287  
 Energía de enlace 121, 125  
 — del punto cero 189  
 — elástica 318  
 — interna 38  
 — potencial 32, 34  
 — superficial 296  
 — total 36  
 Entalpía (contenido calorífico, contenido térmico, calor total) 186  
 Entropía 212  
 Equilibrio de fases 269  
 — estable 41  
 — inestable 42  
 — químico 274  
 — térmico 158, 165  
 Escala absoluta (termodinámica, de Kelvin) 159, 161  
 — de Celsius (centigrada) 161  
 Estados alotrópicos 237  
 — de agregación de la materia 166  
 Estrangulación 201  
 Evaporación 222  
 Expansión (electro) Joule-Thomson 199  
 Exponente de hidrógeno 286  
 Factor de activación 288  
 — de amortiguamiento 107  
 — de amplificación 116  
 — (de) Boltzmann 178, 288  
 Faraday 119  
 Fase de la oscilación 100  
 Fase dispersa 312  
 — dispersante 312  
 Fases de la materia 215  
 Fenómenos capilares (interfaciales, de superficie) 296  
 — de transporte 365  
 Fermi (unidad) 27  
 Floculación 313  
 Flujo del campo eléctrico 63  
 — de difusión 341  
 — de película 388  
 — estacionario 201  
 — invertido 381  
 Formas alotrópicas 237  
 Fórmula barométrica 174  
 — de Poiseuille 370  
 — (ley) de Stokes 376  
 — (teorema) de Torricelli 204  
 Frecuencia 99  
 Frecuencia de latido 115  
 — — pulsación 115  
 Fricción interna 365  
 Fuerza 23  
 — centrifuga 96  
 — de Coriolis 96  
 — de inercia 95  
 — recuperadora (de restitución, de recuperación) 101  
 — resultante 90  
 — de rozamiento 106, 338  
 — — fricción 338  
 — — frotamiento 338  
 — s capilares 305  
 — s de Van der Waals (de largo alcance) 127, 224  
 Gas perfecto (ideal) 168  
 — — en un campo exterior 172  
 Gases enrarecidos 383  
 Gel 313  
 Gelación 313  
 Gelificación 313  
 Giroscopio 92  
 Grado de disociación (de ionización) 279, 285  
 Grados de libertad 14  
 Grupos espaciales 142

- Haz molecular 180  
 Hidrógeno atómico 279  
 Hidrosol 312  
 Hueco 330
- Impulsión de un sistema 16  
 Índice de hidrógeno 286  
 — de acidez 286  
 Índices del plano reticular 155  
 — de Miller 155  
 Intensidad del campo eléctrico 58  
 — — — gravitatorio 71  
 Interacción eléctrica 56  
 — gravitatoria 69  
 — molecular debido a las fuerzas de Van der Waals 127  
 Interdifusión 363  
 Interrupción de las cadenas 294  
 Intervalo de fila (de la red cristalina) 134  
 Ion 121  
 Isobara 165  
 Isócora 165  
 Isómeros ópticos 133  
 Isomorfismo 255  
 Isoterma 165  
 Isótopos 122  
 Isotropía 52
- Ley de acción de (las) masas 276  
 — de Avogadro 170  
 — de Boyle-Marriott 171  
 — de Coulomb 56  
 — de Dalton 172  
 — de Dubong y Petit 193  
 — de equilibrio 88  
 — de Gay-Lussac 172  
 — de Henry 252  
 — de Hess 273  
 — de Hooke 317, 328  
 — de Kepler, primera 77  
 — — —, segunda 53  
 — — —, tercera 76  
 — de la conservación de la carga 59  
 — — — de la energía 35, 36  
 — — — de la impulsión 17  
 — de la gravitación (universal) de Newton 69  
 — de la inercia 12  
 — de (la) mecánica (de) Newton, segunda 24
- de la racionalidad (de los índices) 157  
 — de (la) resistencia de Newton 382  
 — de las áreas (de Kepler) 53  
 Ley (regla) de las fases 272  
 — de los estados correspondientes 232  
 — de masas 277  
 — de Newton, primera 12  
 — — —, tercera 26  
 — de Pascal 315  
 — de Raoult 258  
 — (fórmula) de Stokes 375  
 — de Van't Hoff 257  
 — del aumento de la entropía 213  
 Límite de elasticidad (elástico) 327  
 — de fluencia 329  
 Línea [curva] de líquido 262  
 Línea [curva] de vapor 216, 262  
 Líneas eléctricas de fuerza 59  
 Líquidos cristalinos (cristales líquidos) 247  
 Longitud equivalente (del péndulo compuesto) 105
- Masa reducida 54  
 Medio dispersante 312  
 Medios isotropos 145  
 Menisco 303  
 Método crioscópico 261  
 Mezcla azeotrópica 264  
 Mezclas de líquidos 252  
 Modificaciones alotrópicas 237  
 Módulo de compresibilidad 321  
 — de elasticidad (de Young) 317  
 — de Poisson 317  
 — de rigidez 323  
 Mojadura 304  
 Molaridad 250  
 Moléculas 124  
 — enantiomorfas e estereoisómeras 132  
 —, simetría de las 129  
 Momento de inercia 82  
 — de la impulsión 48, 85  
 — del par (de fuerzas) 92  
 — de torsión 326  
 — de una fuerza 50  
 Móvil perpetuo de primera especie 207
- — — de segunda especie 207  
 Movilidad 358  
 Movimiento armónico 99  
 — browniano 158  
 — con un grado de libertad 39  
 — de reacción 18  
 — del cuerpo sólido 77  
 — en un campo central 52  
 — — — — — uniforme 30  
 — finito 41  
 — infinito 41  
 — kepleriano 75  
 — laminar 377  
 — no perturbado 76  
 — térmico 158  
 — turbulento 378  
 — unidimensional 39
- Neutrones 122  
 Núcleo atómico 118  
 Nudo (de la red cristalina) 133  
 Número atómico  
 — de Avogadro 118  
 — de Loschmidt 170  
 — de masa 122  
 — de Reynolds 374
- Onda de temperatura 351, 392  
 Ordenación de los cristales 245  
 Oscilación, amplitud de la 100  
 —, decremento (decremento) logarítmico de la 108  
 — del punto cero 163  
 —, fase de la 100  
 Oscilaciones 99  
 — amortiguadas 106  
 — de torsión 106  
 —, diagrama vectorial 109  
 — forzadas 108  
 — propias 102  
 — pequeñas 101  
 —, (tiempo de) duración de las 107  
 Osmosis 256
- Par de fuerzas 91  
 Péndulo compuesto (físico) 104  
 — de Foucault 13, 98  
 — simple 103  
 Péndulo de torsión 106  
 Período 99

- de identidad (de la red cristalina) 134
- Peso atómico** 118
- estadístico 212
- Plano de deslizamiento** 334
- — — y reflexión 144
- de simetría 129
- reticular (red plana) 153
- Plasticidad** 326, 334
- Poise** 336
- Polimorfismo** 237
- Potencia** 38
- Potencial de ionización** 121
- del campo eléctrico 61
- Pozo de potencial** 43
- Precesión** 92
- Presión** 163
- crítica 226
- , diferencia de 306
- osmótica 256
- parcial 172
- reducida 233
- , variación de 306
- Principio de conservación de las áreas** 53
- de equivalencia 73
- de la conservación de la impulsión 17
- — — — de la masa 19
- — — — del momento (de la impulsión) 49
- de la igualdad de la acción y de la reacción 26
- de la inercia 12
- de la relatividad del movimiento 13
- de la Termodinámica, primer 184
- — — —, segundo 207, 213
- de Le Chatelier-Braun 187
- de los estados correspondientes 233
- de los estados inicial y final (ley de Hess) 273
- del brazo de palanca 88, 218
- de Pascal 315
- Probabilidad del estado (peso estadístico)** 212
- Problema de los dos cuerpos** 53
- Proceso adiabático** 195
- de expansión del gas en el vacío 195
- Procesos cíclicos** 183
- cinéticos 341
- irreversibles 205
- reversibles 205
- termodinámicos 195
- Producto de solubilidad** 283
- Propiedad de superposición del campo eléctrico** 59
- Protón** 119
- Pulsación** 100, 115
- Punto crítico** 226
- — (de la mezcla o disolución) 254
- eutéctico 268
- material 14
- (temperatura) de inversión 200
- triple 234
- Radical ácido** 282
- Reacciones bimoleculares** 291
- en cadena 293
- monomoleculares 291
- químicas 272
- trimoleculares 292
- Recalentamiento del líquido** 225
- Recocido de los metales** 364
- Recorrido libre (medio)** 351
- Recristalización (sólida)** 239, 336
- Red cristalina** 133
- de Bravais 134
- plana 135, 153
- Redes (cristalinas) de los compuestos químicos** 151
- — de los elementos químicos 147
- Regla de composición de velocidades** 15
- (ley) de las fases 269, 271
- Rendimiento térmico** 209
- Resistencia térmica** 345
- Resonancia** 111
- paramétrica 115
- Reveido del acero** 240
- Rigidez** 101
- Rozamiento** 106, 337
- de deslizamiento (de resbalamiento) 339
- de rodadura (por rotación) 339
- estático 339
- Saturación (de los átomos)** 127
- Sección eficaz** 372
- Semejanza** 373
- Simetría de las moléculas** 129
- Sistema acelerado (no inercial)** 13
- cerrado 16
- CGS (cgs) 29
- cristalino (cristalográfico) 137
- de laboratorio (en reposo) 46
- de referencia 11
- del centro de masas 21
- Sistema electrostático (CGSE)** 57
- inercial 12
- Sobreamortiguamiento** 108
- Sobresaturación** 225
- Soles** 312
- Solubilidad** 250
- Soluciones coloidales** 312
- diluidas (débiles) 251
- saturadas 250
- sólidas 254
- — del tipo sustitucional 254
- — — — intersticial 255
- Sonido, segundo (en el helio II)** 392
- Subenfriamiento** 225, 310
- Sublimación** 236
- Superficie específica** 299
- Superficies equipotenciales** 62
- Superfluidez del helio** 387
- Superposición del campo eléctrico** 59
- Surfactante** 300
- Suspensión** 312
- Sustancia tensoactiva (surfactante)** 300
- Temperatura** 158
- absoluta 161
- crítica 226
- — — (de la mezcla o disolución) 253
- de ebullición 218
- de fusión 218
- Temperatura (punto) de inversión** 200
- reducida 233
- Temple (del acero)** 239
- Tensión del vapor saturado** 222
- superficial 296
- Tensiones de deslizamiento (tangenciales, de rodadura)** 323
- elásticas 315
- Teorema de Gauss** 63
- (del calor) de Nernst 194

- (fórmula) de Torricelli 204
- Termodifusividad 344
- Torsión 324
- Trabajo 32, 181
- Transiciones de fase de primer orden 215, 242
- — — de segundo orden 241
- Traslación (de la red cristalina) 134
- Valor pH 286
- Vapor saturado 222
- —, tensión del 222
- Variación de presión 306
- Velocidad 14
- angular 80
- areolar 53
- de arrastre 360
- de escape 77
- eficaz (cuadrática media) 161
- orbital 75
- Vibraciones torsionales 106
- Viscosidad cinemática 366
- de los gases y de los líquidos 367
- dinámica 366
- (fricción interna) 365
- Volumen específico 217
- — crítico 226
- molar 222
- reducido 233

A NUESTROS LECTORES:

«Mir» edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés y árabe. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia ficción. Dirijan sus opiniones a Editorial «Mir», 1 Rizhski per, 2, 129820, Moscú, U-110, GSP, URSS