

QUINTA PARTE

CORRIENTE CONTINUA

CAPITULO XVI

Leyes fundamentales de la corriente continua

§ 153. Corriente continua. Ley de Ohm. El desplazamiento de partículas cargadas origina la corriente eléctrica. Los portadores de estas cargas pueden ser distintos. En unos casos son átomos o moléculas cargadas (iones), como, por ejemplo, en la conducción electrolítica o en los rayos positivos que surgen en los gases enrarecidos. En otros casos la corriente es debida al movimiento de electrones (en los metales o en los rayos catódicos). No obstante, en todos los casos, la corriente va acompañada de ciertos fenómenos comunes, por ejemplo, de la creación del campo magnético.

No se debe creer que el fenómeno de la corriente eléctrica se reduce a un simple movimiento mecánico de partículas cargadas. En primer lugar; los campos eléctrico y magnético, relacionados con las partículas cargadas en movimiento, poseen, como se ha indicado en el § 152, una naturaleza especial no mecánica. En segundo lugar, incluso el mismo movimiento de las partículas elementales se subordina a otras leyes, que las del movimiento mecánico de los cuerpos macroscópicos (§ 163). Sin embargo, en una serie de cuestiones relacionadas con la corriente, se puede utilizar el concepto del desplazamiento mecánico de las cargas y los cálculos obtenidos basándose en este concepto, en varios casos, dan unos resultados que concuerdan perfectamente con los resultados experimentales. En otros casos, estos conceptos (clásicos) resultan inservibles y hay que ana-

lizar los fenómenos basándonos en conceptos más complejos (de mecánica cuántica).

La corriente eléctrica se caracteriza por una magnitud que se llama *intensidad de la corriente*. La intensidad de la corriente I que pasa por una superficie dada, es una magnitud física medida por la cantidad de electricidad que pasa por esta superficie en una unidad de tiempo. Si en el tiempo Δt se desplaza, a través de una superficie, una cantidad ΔQ de electricidad, la intensidad de la corriente I será:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}. \quad (1)$$

Cuando I no varía con el tiempo, para la superficie dada, decimos que la corriente es continua.

Por unidad de intensidad de corriente en el sistema CGSE se toma la intensidad que en 1 seg. desplaza por la superficie dada una unidad CGSE de cantidad de electricidad. Debido a lo pequeña que es esta unidad, en el sistema internacional, por unidad de intensidad de corriente se toma la que por la superficie dada traslada un culombio en un segundo; esta unidad de intensidad se denomina amperio.

La definición de amperio como una de las cuatro unidades fundamentales del sistema internacional, se dará en el § 196.

La relación entre el amperio y la unidad electrostática de intensidad de corriente, la determina la ecuación:

$$\begin{aligned} 1 \text{ amperio} &= \frac{1 \text{ culombio}}{1 \text{ seg.}} \cong \frac{3 \cdot 10^9 \text{ unid. CGSE de cant. de electr.}}{1 \text{ seg.}} \cong \\ &\cong 3 \cdot 10^9 \text{ unid. CGSE de intensidad de corriente.} \end{aligned}$$

Las dimensiones de la intensidad de la corriente I las obtenemos de la ecuación (1):

$$[I] = \frac{[Q]}{[t]} = L^{3/2} M^{1/2} T^{-2}. \quad (2)$$

Examinemos primeramente el fenómeno de la corriente eléctrica en los conductores de primera clase: en los metales. La corriente surge en los conductores solamente cuando en éstos hay regiones de diferentes potenciales. La corriente que se produce en este caso seguirá circulando hasta que los potenciales de estas partes no se igualen. Si mantenemos constante una diferencia de potencial en los extremos de un conductor, en éste circulará una corriente continua.

La intensidad I de la corriente que circula por un conductor homogéneo, satisface, como lo demuestra la experiencia, la ley de Ohm:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R}. \quad (3)$$

Aquí, $V_1 - V_2$ es la diferencia de potencial en los extremos del conductor, y R una magnitud que caracteriza al conductor y que se

denomina *resistencia*. Así tenemos que la ley de Ohm indica que la intensidad de la corriente es directamente proporcional a la diferencia de potencial que hay en los extremos del conductor, e inversamente proporcional a la resistencia del conductor.

La ley de Ohm se estableció en 1826 basándose en las mediciones del físico Ohm. Como observaba Ohm que la intensidad de la corriente que suministraba una pila variaba con el tiempo (véase el fenómeno de polarización de los electrodos en el § 179), empezó a utilizar un termopar como manantial de fuerza electromotriz (véase el § 172). Rodeando una de las soldaduras del termopar con hielo y manteniendo la otra en agua hirviendo, pudo obtener una diferencia de potencial bastante estable. Ohm medía la intensidad de la corriente basándose en la acción de la corriente sobre una aguja magnética. Un año después, Ohm publicó un artículo en el cual dedujo teóricamente su ley, comparando la corriente eléctrica con la de un líquido que fluye por un tubo. No obstante hay que observar que esta comparación es justa solamente para el caso de la corriente laminar de los líquidos (véase el t. I) y lo deja de ser para el movimiento turbulento.

Ulteriormente, esta ley la verificaron muchos autores y se estableció que se cumple con mucha exactitud. Una divergencia con la ley de Ohm de un 1% se observó solamente a grandes densidades de intensidad de la corriente, del orden de varios millones de amperios por cm^2 .

Tanto en los experimentos del mismo Ohm como en otros, la intensidad de la corriente se medía basándose en la acción magnética de la corriente. Rigurosamente hablando, hace falta demostrar previamente que la acción magnética es proporcional a la intensidad de la corriente determinada según la ecuación (1) en función de la cantidad de electricidad ΔQ que pasa en la unidad de tiempo. En correspondencia con la definición (1), la intensidad de la corriente se puede medir de manera absoluta, descargando un condensador de determinada capacidad después de haberlo cargado hasta una diferencia de potencial determinada. La diferencia de potencial se puede medir, y la capacidad del condensador de simple forma geométrica, se puede calcular. No obstante, en la práctica son difíciles de realizar estas mediciones, ya que al descargar el condensador no se puede obtener una corriente continua.

Por esto, en la actualidad, la intensidad de la corriente se determina, como en los trabajos de Ohm, basándose en la acción magnética de la corriente, a saber, en la fuerza de acción mutua entre dos conductores paralelos infinitos, por los cuales circula una corriente de intensidad determinada (véase el § 196).

§ 154. Resistencia de los conductores. La resistencia de un conductor depende del material del mismo y de sus dimensiones y forma.

Para un trozo de conductor de sección S constante y de longitud la resistencia es

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1)$$

donde ρ es una magnitud que depende solamente del material del conductor y se llama *resistividad* o *resistencia específica* del material. Por lo tanto, la resistencia de un trozo de conductor es directamente proporcional a la longitud l e inversamente proporcional al área de su sección S .

De la fórmula (1) tenemos que:

$$\rho = R \frac{S}{l}, \quad (1a)$$

de donde se ve que la resistividad ρ numéricamente es igual a la resistencia del conductor de unidad de longitud y unidad de superficie en la sección transversal.

En el sistema *CGSE*, por *unidad de resistencia* se toma la de un conductor en que la diferencia de potencial de sus extremos es de una unidad *CGSE* y circula por él una unidad *CGSE* de intensidad de corriente. Como esta unidad es muy grande para su aplicación, como *unidad práctica de resistencia se ha elegido la de un conductor por el que circula una corriente de un amperio siendo la diferencia de potencial de un voltio. Esta unidad se llama ohmio.*

La relación entre el ohmio y la unidad *CGSE* de resistencia se obtiene de la ecuación de la ley de Ohm:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ohmio} &= \frac{1 \text{ voltio}}{1 \text{ amperio}} \cong \frac{1}{300} \text{ unid. CGSE de potencial} \\ &\cong \frac{1}{3 \cdot 10^9} \text{ unid. CGSE de intensid.} \cong \\ &\cong \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \text{ unid. CGSE de resistencia.} \end{aligned}$$

Un millón de ohmios se llama *megohmio*.

Las dimensiones de la resistencia las obtenemos de la ecuación:

$$[R] = \frac{[V]}{[I]} = TL^{-1}.$$

En el sistema práctico, la resistividad ρ se ha establecido medirla en las unidades deducidas de la fórmula (1 a); teniendo en cuenta que la resistencia R se expresa en ohmios, el área de la sección S en centímetros cuadrados, y la longitud l en centímetros. La unidad de resistividad obtenida se denomina *ohmio-centímetro* (abreviadamente *ohm. cm* u $\Omega. cm$)

De esta manera, por unidad de resistividad se toma la de un material en forma de cubo de 1 cm de arista que tenga una resistencia de 1 ohmio cuando la corriente va de una cara a la opuesta de este cubo.

En los cálculos de la resistencia de los conductores utilizando la fórmula (1a), frecuentemente se mide el área de la sección S en

milímetros cuadrados, y la longitud l en metros. En correspondencia con ello, por la unidad de resistividad se toma la de un material en forma de conductor de 1 m de longitud y 1 mm² de sección transversal que tenga 1 ohmio de resistencia.

Entre esta unidad técnica de resistividad y el ohm·cm hay la siguiente relación:

$$1 \text{ unid. técn. de resistividad} = 1 \text{ ohm} \frac{0,01 \text{ cm}^2}{100 \text{ cm}} = 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}.$$

Además de la resistividad ρ , frecuentemente se utiliza la magnitud inversa:

$$\sigma = \frac{1}{\rho},$$

denominada *conductibilidad* (véase la tabla IV).

La resistividad ρ depende de la temperatura del conductor. A las temperaturas habituales, para casi todos los metales la resistividad varía con la temperatura en función lineal:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha t), \quad (2)$$

donde t es la temperatura en la escala de Celso, ρ_0 la resistividad a 0° C, y α un coeficiente constante.

Tabla IV
Resistividad y conductibilidad de algunos conductores
a 0° C

Conductor	$\rho \cdot 10^4$, ohm·cm	$\sigma \cdot 10^{-4}$, ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹
Aluminio	2,53	39,5
Grafito	39,2	2,55
Hierro puro	8,69	11,48
Cobre puro	1,55	64,5
Mercurio	94,3	1,06

Para muchos metales el valor numérico de α es aproximadamente de 0,00367, es decir, de $\frac{1}{273}$, por lo tanto la ecuación (2) se puede escribir:

$$\rho = \alpha \rho_0 T, \quad (2a)$$

donde T es la temperatura absoluta. No obstante, esta ecuación tiene carácter aproximado y no es justa ni a temperaturas elevadas, ni a temperaturas muy bajas. A temperaturas elevadas el coeficiente α aumenta.

Además, la resistencia aumenta al fundirse los metales. A bajas temperaturas α disminuye. En la fig. 81 se representa la variación de ρ en función de T para el Cu, Fe, Pt y Pb.

A temperaturas muy bajas del orden de $1-7^\circ \text{K}$, la resistencia de algunos metales y aleaciones disminuye bruscamente, llegando a ser infinitamente pequeña (véase la fig. 82). Este fenómeno descubierta por el físico holandés Kamerlingh Onnes en 1911, se denomina *superconductibilidad*.

En la superconductibilidad la resistencia prácticamente es igual a cero. En la actualidad, la superconductibilidad se ha logrado para un gran número de elementos (Al, Ti, Zn,

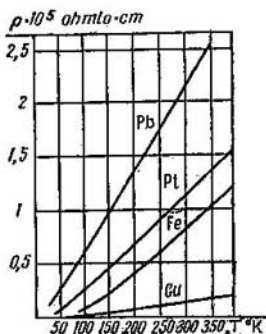


Fig. 81. Dependencia entre la resistividad de los metales y la temperatura absoluta de los mismos.

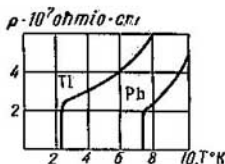


Fig. 82. Disminución hasta cero de la resistividad al pasar al estado de superconductibilidad.

Tc, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, U y otros), aleaciones y para una serie de compuestos químicos. En las aleaciones, la superconductibilidad se puede observar incluso si uno de los componentes en su forma pura no acusa esta propiedad. Entre los compuestos químicos, la superconductibilidad es posible hasta cuando ninguno de los componentes por separado posea superconductibilidad. La temperatura crítica T_K a que la sustancia pasa al estado de superconductibilidad (temperatura de salto o punto de salto), en la mayoría de los casos, como se ha indicado, está en el intervalo de $1-7^\circ \text{K}$. Sin embargo, se presentan valores de T_K más bajos y más elevados. De los elementos puros investigados hasta ahora, el de valor más bajo, de $T_K = 0,35^\circ \text{K}$, es el hafnio (Hf), y el de valor más alto de $T_K = 11,7^\circ$, el tecnecio (Tc). El compuesto Nb_3Sn tiene $T_K = 18^\circ \text{K}$. Para diferentes isótopos de un mismo elemento, la temperatura de salto o punto de salto T_K es distinta. Al aumentar la presión, la temperatura de salto T_K varía, pero de modo insignificante (aproximadamente en 10^{-5} grados/atm.), teniendo en cuenta que en unas sustancias

se observa un aumento de T_K con el aumento de la presión, y en otras, un descenso de T_K .

Al pasar una sustancia al estado de superconductibilidad, varían al mismo tiempo una serie de otras propiedades: la capacidad calorífica varía a saltos y (si hay un campo magnético) hay desprendimiento o absorción de calor. Son muy peculiares sobre todo las propiedades magnéticas de los superconductores. Una sustancia en estado de superconductibilidad es un diamagnético "ideal", en el interior del cual, la inducción magnética $B=0$. La susceptibilidad magnética (§ 202) de un superconductor $\kappa = -\frac{1}{4\pi}$. La igualdad a

cero de la inducción magnética en un superconductor se puede explicar por crearse, en su capa superficial, corrientes cuyo campo magnético compensa el campo magnético exterior. En una capa superficial muy delgada de un cuerpo superconductor (de unos 10^{-5} cm), $B \neq 0$. Un intenso campo magnético exterior destruye el estado de superconductibilidad. Esta destrucción del estado de superconductibilidad se produce a costa del campo magnético creado por la corriente eléctrica que circula por el cuerpo superconductor.

El fenómeno de transición del estado superconductor al habitual y viceversa, ha sido estudiado con detalle, tanto teórica como experimentalmente, por varios físicos soviéticos (L. Landáu, A. Shállnikov y otros). A. Shállnikov descubrió que en la sustancia, al pasar del estado superconductor al corriente, se forman capas superconductoras independientes que se alternan con las capas corrientes de conductibilidad finita.

A pesar de las numerosas investigaciones y especulaciones teóricas, hasta los últimos tiempos no se ha podido crear una teoría completa de la superconductibilidad. Solamente en 1956, el físico norteamericano Cooper demostró que el papel decisivo en el paso al estado de superconductibilidad lo desempeña el proceso de formación de pares de electrones con momentos de spin situados paralelamente (véase el § 202). Después de esto se ha conseguido, en lo fundamental, explicar la superconductibilidad y los fenómenos que la acompañan. En la superconductibilidad, los electrones del interior de la sustancia se comportan como si estuviesen dotados de superfluidéz. En la forma más completa, la teoría de la superconductibilidad ha sido desarrollada, basándose en lo indicado, por el científico soviético N. Bogoliúbov y sus asistentes.

Además de los metales, que son muy buenos conductores (σ es de unos $10^4 - 10^5$ ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$), hay cuerpos de conductibilidad mucho menor (σ de unos $10 - 10^{10}$ ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$), por ejemplo, el selenio, el óxido cuproso (Cu_2O), muchos minerales, los elementos no metálicos de los grupos cuarto, quinto y sexto de la tabla de Mendeléiev, los compuestos no orgánicos con oxígeno y azufre, al-

guas aleaciones de metales, varios colorantes orgánicos, y otros. Estas sustancias se llaman *semiconductores* (véase el § 171).

En los lugares de contacto de algunos semiconductores con los metales se observan unos fenómenos especiales: se forma una *barrera* (*capa barrera* o *capa de detención*) que permite pasar la corriente sólo en una dirección. Así, en el caso del óxido cuproso, a una misma diferencia de potencial, la corriente que pasa del metal al óxido cuproso es varios millares de veces mayor que la que pasa en la dirección contraria (véase el § 237).

§ 155. Vector de densidad de corriente. La intensidad de la corriente $I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ es una magnitud *escalar*: viene determinada sola-

mente por la magnitud de la carga trasladada a través de la superficie dada en la unidad de tiempo, independientemente de la dirección del movimiento de las partículas portadoras de la carga, ni del ángulo que forme la dirección de este movimiento con la superficie que atraviesan las partículas. Está claro que esta característica de la corriente eléctrica no es completa; en muchos casos se necesita saber la *dirección* y el sentido en que se desplazan las partículas cargadas. Para tener en cuenta la dirección y el sentido del traslado de las cargas se introduce el concepto de *vector de densidad de corriente*.

La corriente puede ser creada por el movimiento de partículas cargadas positiva o negativamente. La experiencia demuestra que los movimientos en sentidos contrarios de las partículas de distinto signo, crean corrientes equivalentes en toda la acepción de la palabra. Por eso nos limitaremos a examinar el movimiento de partículas de un signo cualquiera, por ejemplo, positivas; entonces, el movimiento de las partículas negativas se puede considerar convencionalmente como el movimiento de partículas positivas en sentido contrario.

Examinemos primeramente flujo homogéneo de partículas positivas, es decir, un flujo en que todas las partículas se desplazan en el mismo sentido y a la misma velocidad, estando estas partículas distribuidas en el espacio con densidad constante. Consideremos, en el interior del conductor por donde se desplazan las cargas, una superficie ΔS_0 perpendicular a la dirección del movimiento de las cargas. Entenderemos *por vector de densidad de corriente* i el vector que coincida, por el sentido, con el del movimiento de las partículas positivas y numéricamente es igual a

$$i = \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot \Delta S_0}, \quad (1)$$

donde ΔQ es la carga trasladada a través de la superficie ΔS_0 en el tiempo Δt . Así tenemos que *el valor numérico del vector de densidad*

La corriente es igual al de la carga trasladada por unidad de tiempo a través de la unidad de superficie perpendicular a la dirección del movimiento de las cargas. El sentido del vector de densidad de corriente es el del movimiento de las cargas positivas.

Si la superficie ΔS está orientada arbitrariamente, se toma su proyección en el plano perpendicular a la dirección del movimiento de las cargas, y entonces:

$$i = \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot \Delta S \cos \alpha}, \quad (2)$$

onde α es el ángulo entre la dirección del movimiento de las cargas positivas y la normal a la superficie ΔS .

En el caso de flujo heterogéneo de partículas cargadas, se toma una superficie tan pequeña ΔS y un intervalo de tiempo tan pequeño t , que en ellos el flujo se pueda considerar homogéneo. Entonces, el valor numérico del vector de densidad de corriente en el lugar dado del conductor y en el instante dado de tiempo, se determinará de la ecuación:

$$i = \lim_{\substack{\Delta S \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta Q}{\Delta t \cdot \Delta S \cos \alpha}. \quad (2a)$$

Designando ΔI la intensidad de corriente que pasa por la superficie ΔS , tenemos que:

$$\Delta I = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta t},$$

después de lo cual, de la ecuación (2a) obtenemos que

$$i \cos \alpha = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta I}{\Delta S}.$$

La magnitud $i \cos \alpha$ es la proyección del vector de densidad de corriente i sobre la normal a la superficie ΔS (fig. 83), de donde:

$$i_n = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta I}{\Delta S}, \quad (3)$$

es decir, la componente normal del vector de densidad de corriente es igual numéricamente a la intensidad de la corriente que pase por una unidad de superficie.

El concepto de densidad de corriente nos permite formular de otra manera, a la de la página 133, la ley de Ohm. Como se ha indicado, hemos convenido en que la corriente crea el movimiento de las cargas positivas (en realidad, la corriente en el conductor crea el movimiento de electrones). Las cargas libres se trasladan por el conductor en la dirección de las fuerzas del campo eléctrico. Por consiguiente, el vector de densidad de corriente i estará dirigido

en el sentido de la caída del potencial, es decir, hacia donde se dirige el vector de intensidad del campo E .

Sea un conductor cilíndrico por el que fluye una corriente de intensidad ΔI . Supongamos que las cargas se desplazan perpendicularmente a la sección normal ΔS del conductor (fig. 84). Sean dos secciones de este conductor a una distancia Δl una de otra. Sea

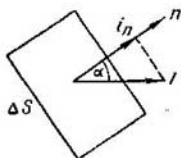


Fig. 83. Determinación de la componente normal de la densidad de corriente i_n .

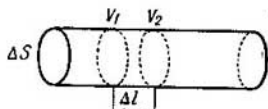


Fig. 84. Esquema para deducir la densidad de corriente.

$V_1 - V_2 = -\Delta V$ la diferencia de potencial entre las secciones. La resistencia de este trozo de conductor será $R = \frac{l}{\sigma} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta S}$, donde σ es la conductibilidad del material del conductor. Aplicando a este conductor la ley de Ohm, tenemos que:

$$\Delta I = \frac{V_1 - V_2}{R} = -\sigma \frac{\Delta V}{\Delta l} \Delta S,$$

de donde

$$\frac{\Delta I}{\Delta S} = -\sigma \frac{\Delta V}{\Delta l}, \tag{4}$$

pero $\Delta I/\Delta S$ es la densidad de la corriente i , y la magnitud $-\Delta V/\Delta l$, que expresa la caída del potencial por unidad de longitud, es igual a la intensidad del campo E en el interior del conductor. Con lo cual, la ecuación (4) adquiere la forma:

$$i = \sigma E.$$

Ya se ha indicado que el vector de densidad de corriente i tiene el mismo sentido que el vector de intensidad del campo E , por eso, la última ecuación se puede escribir en forma vectorial:

$$i = \sigma E. \tag{5}$$

Esta ecuación es la ley de Ohm para la densidad de corriente. Nos dice que la densidad de corriente i es proporcional a la intensidad del campo eléctrico E y tiene el mismo sentido que esta intensidad. En el conductor por el cual fluye la corriente, la intensidad del

campo no es igual a cero. Y viceversa, si en el interior del conductor $\mathbf{E}=0$, en el conductor no hay corriente: si $\mathbf{E}=0$, tenemos un fenómeno electrostático.

§ 156. Conservación de las cargas. Circuito cerrado de las corrientes estacionarias. En el párrafo anterior hemos obtenido la ecuación que relaciona la intensidad de la corriente ΔI que pasa a través de una pequeña superficie ΔS [fórmula (3) del § 155], con la densidad de corriente:

$$i_n = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta I}{\Delta S}.$$

De aquí deducimos que la intensidad de la corriente ΔI que pasa por una pequeña superficie ΔS , se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta I = i_n \Delta S. \quad (1)$$

Si la corriente pasa por una superficie finita S , dividiremos ésta en superficies elementales ΔS . Entonces la intensidad de la corriente que pasa por toda la superficie S será la suma de las intensidades ΔI :

$$I = \sum i_n \Delta S. \quad (2)$$

De esta manera tenemos que la intensidad de la corriente es el flujo del vector de densidad de corriente.

Determinemos la intensidad de la corriente I que pasa por una superficie cerrada que comprende cierto volumen en el interior de un conductor. Consideraremos positivas las normales a esta superficie y exteriores al volumen (fig. 85). En este caso, los valores de los ángulos α pueden ser menores o mayores que $\pi/2$, y las intensidades elementales de la corriente ΔI , según la (1), pueden tener valor positivo o negativo. El valor positivo de la intensidad elemental de la corriente ΔI expresa que por la superficie dada ΔS salen cargas positivas desde el interior del volumen limitado por la superficie S . El valor negativo de la intensidad elemental de la corriente ΔI expresa que por esta superficie ΔS se introducen cargas positivas en el mismo volumen. La cantidad de cargas introducidas será igual a la de las cargas sacadas, si la suma de todas las intensidades elementales de la corriente que pasa por esta superficie S , que limita el volumen dado, es igual a cero. Si la intensidad total de la corriente I a través de la superficie cerrada S es diferente de cero, la cantidad de cargas introducidas y sacadas no es la misma, es decir, la cantidad total de cargas del interior del volumen S varía. El valor positivo de la intensidad de la corriente indica que las

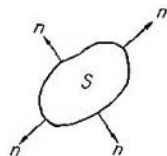


Fig. 85. Normales exteriores a una superficie cerrada S .

cargas disminuyen, y el valor negativo, que aumentan las cargas en el interior del volumen. Si designamos por $-\Delta Q$ la disminución de las cargas durante el tiempo Δt en el interior del volumen limitado por la superficie S , tenemos que:

$$I \Delta t = \sum i_n \Delta S \Delta t = -\Delta Q. \quad (3)$$

Esta ecuación expresa que la variación de la carga total ΔQ en el interior de un volumen cerrado es debida a la introducción o extracción de cargas. Por consiguiente, la ecuación (3) representa la ley de conservación de las cargas.

De la ecuación (3) de la intensidad de la corriente I que fluye por una superficie cerrada, tenemos que:

$$I = \sum i_n \Delta S = -\frac{\Delta Q}{\Delta t}. \quad (3a)$$

Introduzcamos el concepto de líneas de flujo eléctrico. Por línea de flujo eléctrico se entiende la línea cuya tangente en cada uno de sus puntos coincide con la dirección del vector de densidad de corriente en el punto dado.

La expresión $\sum i_n \Delta S$ es el flujo eléctrico a través de la superficie cerrada S . La ecuación (3a) indica que el flujo eléctrico total a través de una superficie cerrada puede ser distinto de cero, solamente si varía la carga en el interior del volumen limitado por la superficie dada. Si la carga total en el interior de esta superficie no varía, las líneas de flujo eléctrico solamente atraviesan la superficie. Estas líneas pueden terminar solamente donde haya acumulación o disminución de cargas. Si las cargas son constantes en una región dada, las líneas de flujo eléctrico en esta región son continuas: o son cerradas, o se pierden en el infinito. El espacio limitado por las líneas de flujo eléctrico lo llamaremos tubo del flujo eléctrico. De la definición del tubo de flujo eléctrico está claro que la intensidad de la corriente a través de una sección cualquiera del tubo, es la misma.

El concepto de líneas de flujo eléctrico, como se deduce de lo dicho, nos permite considerar la ecuación (3a) como análoga al teorema de Ostrogradski-Gauss en la electrostática (véase el § 126). En la electrostática, según el teorema de Ostrogradski-Gauss, el flujo eléctrico a través de una superficie cerrada es igual a la suma de cargas (multiplicado por 4π) que se hallan en el interior de la superficie. Según la ecuación (3a), el flujo eléctrico a través de una superficie cerrada es igual a la velocidad de disminución de cargas en el interior de la superficie.

Un ejemplo de líneas de flujo eléctrico no cerradas son las líneas de flujo eléctrico que surgen al descargar un condensador. Las armaduras del condensador, que se descargan, son los extremos de las líneas de flujo eléctrico, ya que sus cargas varían durante la descarga

del condensador. El proceso de descarga de un condensador no es estacionario: la intensidad de la corriente varía con el tiempo, disminuyendo al fin y al cabo hasta el valor cero. Como cualquier carga se agota con el tiempo, la corriente con líneas de flujo eléctrico cerradas, no puede mantenerse por un tiempo indefinido. *Las líneas de flujo eléctrico de una corriente estacionaria, es decir, continua permanente, son líneas cerradas.* Por ejemplo, en el caso de una corriente continua mantenida por una pila, las líneas de flujo eléctrico se cierran por la parte interna del circuito, formando curvas cerradas.

Utilizando las notaciones del cálculo diferencial, escribiremos la ecuación (1) así:

$$dI = i_n dS. \quad (1a)$$

Sustituyendo en la (2) la suma por la integral extendida a toda la superficie S tenemos que

$$I = \int_S i_n dS. \quad (2a)$$

Por último, sustituyendo en la (3a) el intervalo de tiempo Δt por otro infinitamente pequeño dt , tenemos que

$$I = -\frac{dQ}{dt}. \quad (3b)$$

Colocando en esta ecuación el valor de I según la (2a), escribimos la ley de la conservación de las cargas eléctricas de la forma siguiente:

$$\int_S i_n dS = -\frac{dQ}{dt}. \quad (4)$$

La ley de la conservación de las cargas la podemos escribir también de otra manera. Para ello dividimos la parte de la derecha y de la izquierda de la ecuación (4) por el volumen V que comprende la superficie cerrada S :

$$\frac{1}{V} \int_S i_n dS = -\frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{V} \right). \quad (5)$$

Disminuyendo hasta cero el volumen V , nos da que Q/V es la densidad ρ de las cargas en el lugar dado. Así, a la derecha de la ecuación (5) tendremos $-d\rho/dt$, y a la izquierda:

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{\int_S i_n dS}{V}.$$

Como se sabe del cálculo vectorial, este límite es igual a la divergencia del vector \mathbf{i} :

$$\operatorname{div} \mathbf{i} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\int_S i_n dS}{V}.$$

Por consiguiente, la ecuación (5) adquiere la forma:

$$\operatorname{div} i = -\frac{d\rho}{dt}, \quad (6)$$

que expresa la ley de la conservación de las cargas eléctricas en forma diferencial.

Si ρ es constante en el tiempo, $\frac{d\rho}{dt} = 0$, y la (6) tiene la forma:

$$\operatorname{div} i = 0. \quad (6a)$$

§ 157. Ley de Joule-Lenz. Los experimentos demuestran que el paso de una corriente eléctrica por un conductor viene acompañado de un desprendimiento de calor del conductor. Este desprendimiento de calor está relacionado con el transporte de las cargas y, por consiguiente, con el trabajo de las fuerzas eléctricas, trabajo que se invierte en este transporte.

Sea una sección del conductor por la cual pasa la carga Q en el tiempo t , de donde $Q = It$. Esta carga, al desplazarse por el conductor, recorre cierta diferencia de potencial $V_1 - V_2$ en el tiempo t , y las fuerzas eléctricas realizan un trabajo:

$$A = It(V_1 - V_2). \quad (1)$$

El trabajo de las fuerzas del campo no causa un aumento de corriente y, por lo tanto, se invierte en calentar el conductor. Utilizando la ley de Ohm, la expresión del trabajo la escribiremos de la manera siguiente:

$$A = I^2 R t, \quad (1a)$$

donde R es la resistencia del trozo del conductor de diferencia de potencial $V_1 - V_2$.

Calculemos el valor numérico del calor desprendido del conductor. Supongamos que la intensidad de la corriente I viene expresada en amperios, el tiempo t en segundos, y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ en voltios. Es fácil ver que la fórmula (1) nos da el trabajo en julios. Efectivamente, al pasar una corriente de 1 A durante 1 seg, se transporta una cantidad de electricidad igual a un culombio; pero sabemos, según la definición de las págs. 46—47 que en el transporte de una carga de 1 culombio entre dos puntos cuya diferencia de potencial es de 1 voltio, se efectúa un trabajo de 1 julio. Recordando que el julio equivale a 0,24 cal, para la cantidad de calor en calorías desprendido en t segundos de un conductor cuya diferencia de potencial en los extremos sea $V_1 - V_2$ voltios y por el cual pase una corriente de I amperios, tendremos la ecuación:

$$Q = 0,24 I t (V_1 - V_2). \quad (2)$$

Esta ecuación, teniendo en cuenta la ley de Ohm, se puede escribir

de las maneras siguientes:

$$Q = 0,24 I^2 R t, \quad (2a)$$

$$Q = 0,24 \frac{(V_1 - V_2)^2}{R} t. \quad (2b)$$

En este caso, la resistencia R debe ir expresada en ohmios.

La ecuación (2a) fue simultáneamente establecida por el profesor de la Universidad de Petersburgo E. Lenz y por Joule, y se denomina *ley de Joule-Lenz*. Según esta ley, la cantidad de calor Q que se desprende de un conductor al pasar una corriente, es proporcional al tiempo t en que pasa la corriente, a la resistencia del conductor R y al cuadrado de la intensidad de la corriente I^2 .

En la fig. 86 se representa el aparato que utilizó Lenz. El recipiente de vidrio A , lleno de alcohol, era un calorímetro. La corriente pasaba por la espiral H de resistencia conocida. El calentamiento del alcohol durante determinado tiempo t se medía con el termómetro C .

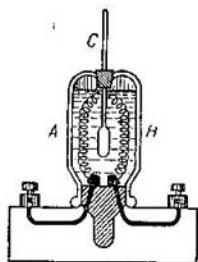


Fig. 86. Aparato de Lenz para medir la cantidad de calor desprendido al pasar corriente por un conductor.

Observemos que el coeficiente 0,24 de la ley de Joule—Lenz, se introduce para unidades determinadas: cuando la cantidad de calor se mide en calorías, la intensidad de la corriente en amperios, y la resistencia en ohmios. Si nosotros expresamos la cantidad de calor desprendido en julios, la intensidad de la corriente en amperios, el tiempo en segundos y la resistencia en ohmios, el coeficiente numérico 0,24 se sustituye en las fórmulas (2), (2a) y (2b) por la unidad, y para la ley de Joule—Lenz tenemos que:

$$Q = I^2 R t. \quad (3)$$

Transformemos la Ley de Joule-Lenz utilizando el concepto de densidad de corriente i y la densidad de la potencia calorífica w . Se entiende por densidad de potencia calorífica w la magnitud que mide la cantidad de calor desprendido por unidad de tiempo de una unidad de volumen del conductor. Sea un conductor cilíndrico de longitud Δl y de sección transversal S ; entonces:

$$w = \frac{Q}{S \cdot \Delta l \cdot t};$$

colocando en esta ecuación en lugar de Q su valor según la (3), te-

nemos que:

$$w = \frac{I^2 R}{S \cdot \Delta l},$$

o, como $R = \rho \frac{\Delta l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{\Delta l}{S}$ y $\frac{1}{S} = i$, tenemos que:

$$w = \frac{1}{\sigma} i^2.$$

Si en lugar de la densidad de corriente i escribimos su valor en función de la conductibilidad y de la intensidad del campo eléctrico según la fórmula (5) del § 155, por la cual $i = \sigma E$, tenemos que:

$$w = \sigma E^2. \quad (4)$$

es decir, la densidad de la potencia calorífica es proporcional al cuadrado de la intensidad del campo eléctrico y de la conductibilidad del conductor.

Cuanto menor sea la resistividad del conductor, menor será la cantidad de calor que se desprende del mismo (siendo la intensidad de la corriente la misma). En el estado de *superconductibilidad*, cuando la resistividad es infinitamente pequeña, del conductor, al pasar la corriente, no se desprende cantidad alguna perceptible de calor. Como, en este caso, la energía de la corriente no se invierte en nada, una vez creada la corriente en un superconductor cerrado, se mantendrá por tiempo indefinido sin necesidad de suministrarle energía desde fuera.

El desprendimiento de calor en los conductores desempeña un gran papel en la técnica. El funcionamiento de los hornos eléctricos de las fábricas y el de toda clase de aparatos termoelectrónicos, se basa en el fenómeno de Joule—Lenz. El calentamiento de los conductores al paso de la corriente se utiliza también para la incandescencia de los filamentos de las lámparas eléctricas. Los primeros intentos de obtener luz calentando los conductores con corriente eléctrica, pertenecen al mismo Lenz. No obstante, sólo en 1874 el ingeniero ruso A. Lodiguin fue el primero en construir lámparas, bastante perfectas desde el punto de vista técnico, que se pudiesen utilizar para alumbrar. En 1875, con lámparas de A. Lodiguin se alumbraron los lugares de trabajo en la construcción del puente Liteini a través del río Nevá en Petersburgo; esto fue la primera utilización práctica de las lámparas de incandescencia.

En una serie de casos, el desprendimiento de calor de los conductores es perjudicial. Entre estas pérdidas perjudiciales de energía al desprenderse calor, está la pérdida en los conductores de energía eléctrica desde el lugar de obtención de la energía hasta el consumidor.

Examinemos unos cuantos ejemplos de cálculo de las resistencias y de la cantidad de calor desprendido de los conductores.

Ejemplo 1. Determinemos la resistencia total de dos conductores conectados en serie (fig. 87), de resistencias R_1 y R_2 respectivamente, y calculemos la relación de las cantidades de calor Q_1/Q_2 que se desprenden en este caso de cada uno de los conductores.

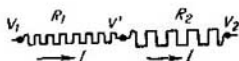


Fig. 87. Conexión en serie de conductores.

Solución. La intensidad de la corriente I al conectar en serie los dos conductores, será la misma en cada uno de ellos. Apliquemos la ley de Ohm a cada uno de los conductores independientemente:

$$IR_1 = V_1 - V', \quad IR_2 = V' - V_2.$$

Sumando estas ecuaciones obtenemos que:

$$I(R_1 + R_2) = V_1 - V_2,$$

de donde

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R_1 + R_2} = \frac{V_1 - V_2}{R}, \quad \text{donde } R = R_1 + R_2 \quad (5)$$

es la resistencia total de los dos conductores. De esta manera tenemos que la resistencia total de conductores conectados en serie es igual a la suma de las resistencias de cada uno de ellos.

Las cantidades de calor Q_1 y Q_2 que se desprenden de cada uno de los conductores serán:

$$Q_1 = 0,24I^2R_1t, \quad Q_2 = 0,24I^2R_2t, \quad \text{de donde } \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{R_1}{R_2},$$

es decir, las cantidades de calor desprendido de los conductores en serie, están en razón directa con las resistencias de los conductores. En el conductor de mayor resistencia, estando en serie, se desprende mayor cantidad de calor.

Ejemplo 2. Determinemos la resistencia de dos conductores en paralelo R_1 y R_2 y calculemos la relación de las cantidades de calor Q_1/Q_2 desprendido de cada uno de los conductores (fig. 88).

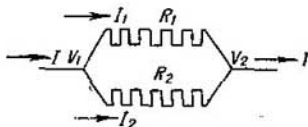


Fig. 88. Conductores conectados en paralelo.

La diferencia de potencial en los extremos de dos conductores en paralelo es la misma. Aplicando la ley de Ohm a cada uno de los conductores y designando con I_1 e I_2 las intensidades respectivas de las corrientes, tenemos que:

$$I_1 = \frac{V_1 - V_2}{R_1}, \quad I_2 = \frac{V_1 - V_2}{R_2}, \quad \text{de donde } \frac{I_1}{I_2} = \frac{R_2}{R_1},$$

es decir, las intensidades de las corrientes de los conductores en paralelo, son inversamente proporcionales a las resistencias de los conductores. La intensidad total de la corriente que pasa por los dos conductores, será:

$$I = I_1 + I_2 = (V_1 - V_2) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{V_1 - V_2}{R},$$

donde R es la resistencia resultante de los dos conductores. De aquí que

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad (6)$$

es decir, en los conductores en paralelo, la inversa de la resistencia resultante es igual a la suma de las inversas de las resistencias de los conductores.

Para calcular la cantidad de calor que se desprende, se debe utilizar la fórmula (2b) de la ley de Joule—Lenz, ya que la diferencia de potencial en los extremos de ambos conductores es la misma:

$$Q_1 = 0,24 \frac{(V_1 - V_2)^2}{R_1} t, \quad Q_2 = 0,24 \frac{(V_1 - V_2)^2}{R_2} t,$$

de donde

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{R_2}{R_1},$$

es decir, las cantidades de calor que se desprende de los conductores en paralelo son inversamente proporcionales a las resistencias de los conductores: en el conductor de menor resistencia se desprende más calor.

Demostremos que la cantidad total de calor, que es la suma de las cantidades de calor desprendidas de ambos conductores, se puede calcular por la fórmula (2b), si en ella utilizamos el valor de la resistencia resultante determinada según la fórmula (6); efectivamente:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0,24 \frac{(V_1 - V_2)^2}{R_1} t + 0,24 \frac{(V_1 - V_2)^2}{R_2} t = 0,24 (V_1 - V_2)^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) t,$$

de donde, según la (6):

$$Q = 0,24 \frac{(V_1 - V_2)^2}{R} t.$$

§ 158. Medición de la intensidad de la corriente y de la diferencia de potencial. La intensidad de la corriente I puede determinarse en función de la cantidad de carga ΔQ transportada y del tiempo Δt invertido en el transporte de esta carga por el conductor dado, ya que, según la fórmula (1) del § 153 tenemos que:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}.$$

No obstante, en la práctica es difícil de realizar esta medición. Por eso la intensidad de la corriente se mide con instrumentos especiales basados en otros principios. Más adelante (véase el § 213) describiremos un tipo muy difundido de instrumentos electromagnéticos; ahora veremos un instrumento basado en la acción térmica de la corriente.

El esquema de un instrumento "térnico" de medición viene representado en la fig. 89.

La corriente a medir se conecta a los bornes A y B del instrumento haciéndola pasar por un conductor fino ab . Al desprenderse calor, según la ley de Joule—Lenz, el hilo conductor se calienta y se dilata. Desde la parte media del hilo conductor ab sale el hilo cd unido al segundo hilo fe arrollado a la polea Q y mantenido tenso por el resorte T . En el eje de la polea Q se fija una aguja (manecilla) S . Al dilatarse el conductor ab , la aguja S gira (fig. 89 *b*). Cuanto mayor sea la intensidad de la corriente que pasa por el conductor ab , más se dilatará éste y mayor será la desviación de la aguja S . De esta manera y teniendo calibrada la escala, se puede medir la intensidad de la corriente I que pasa por el instrumento.

No obstante, este instrumento no se puede conectar directamente al circuito para medir la corriente que pasa por él, ya que el hilo conductor ab tiene que ser muy fino, con lo cual su resistencia es

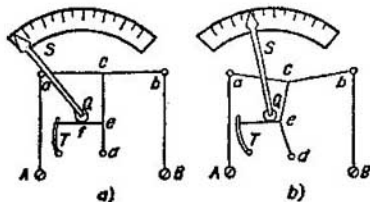


Fig. 89. Esquema de un instrumento térmico de medición.

considerable. Por eso, la conexión de un instrumento de esta clase en el circuito, como regla general, acarrea una notable variación de la resistencia general del circuito y, por consiguiente, una variación de la intensidad de la corriente. La intensidad de la corriente medida no será igual a la de la corriente que circulaba por el circuito antes de conectarle el instrumento de medida. Además, este instrumento no sirve para medir considerables intensidades de corriente, porque en este caso el hilo conductor ab se fundiría. Por eso, paralelamente al instrumento se conecta un conductor cuya resistencia se elige de manera que la corriente que pase por el instrumento sea una fracción determinada de la corriente no bifurcada del circuito.

Supongamos que tenemos que medir la intensidad de la corriente I que pasa por el conductor CC' . El instrumento de medición G se conecta *en serie* al conductor CC' . Paralelamente a los bornes AB del instrumento de medición se conecta una resistencia conocida S , denominada *derivación* (*shunt*) (fig. 90). Sea R_g la resistencia

del instrumento, y R_s la de la derivación (shunt). Designemos con I_g la intensidad de la corriente que pasa por el instrumento, e I_s la que pasa por la derivación. Entonces tendremos primeramente que la suma de las intensidades de las corrientes I_g e I_s deberá ser igual a la intensidad de la corriente I que pasa por el conductor CC' ; en segundo lugar, las intensidades de las corrientes I_g e I_s deben ser inversamente proporcionales a las resistencias R_g y R_s (véase la pág. 149), es decir:

$$I_g + I_s = I, \quad \frac{I_g}{I_s} = \frac{R_s}{R_g}.$$

De estas dos ecuaciones tenemos que:

$$I_g = I \frac{R_s}{R_s + R_g}. \quad (1)$$

De la fórmula (1) deducimos que cuanto menor sea la resistencia en derivación R_s tanto menor será la fracción de la intensidad total

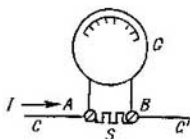


Fig. 90. Conexión de la resistencia en derivación S .

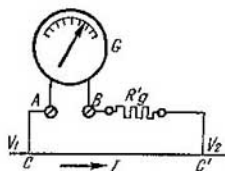


Fig. 91. Conexión en serie de la resistencia R'_g con el instrumento G de medición para medir la diferencia de potencial.

de la corriente que pase por el instrumento de medición. Para que la intensidad de la corriente I_g del instrumento G sea $1/n$ parte de la intensidad de la corriente I , se tiene que cumplir, como se deduce de la ecuación (1), la igualdad:

$$R_s = \frac{R_g}{n-1}. \quad (2)$$

Por ejemplo, si se pone una resistencia en derivación de valor igual a $1/9$ de la resistencia del propio instrumento, tenemos que por el instrumento pasará $1/10$ parte de la corriente del circuito. Abasteciéndolo al instrumento térmico de una resistencia en derivación y graduándolo en amperios, se obtiene el llamado *amperímetro*, es decir, un instrumento para medir la intensidad de la corriente en amperios. Debido al poco valor de la resistencia en derivación, la

resistencia total del amperímetro es muy pequeña, por consiguiente, al conectar en el circuito el amperímetro, la intensidad de la corriente apenas varía. La escala del amperímetro generalmente se gradúa de manera que indique la intensidad de la corriente total I que pasa por el amperímetro (es decir, la suma de corrientes que pasan por la resistencia en derivación y por el propio instrumento). La mayoría de las veces, la resistencia en derivación se construye y se coloca en el interior de la caja del instrumento. A veces, los amperímetros van abastecidos de un juego de resistencias en derivación, con las cuales se puede variar la sensibilidad del instrumento.

Este mismo instrumento térmico puede utilizarse para medir la diferencia de potencial. Supongamos que necesitamos medir la diferencia de potencial de los extremos del conductor CC' , por el cual pasa la corriente de intensidad I . Para ello conectamos el instrumento de medición G *paralelamente* al conductor CC' (fig. 91). La corriente I_g que pase por el instrumento G , será igual a

$$I_g = \frac{V_1 - V_2}{R_g},$$

donde $V_1 - V_2$ es la diferencia de potencial de los extremos del conductor CC' , y R_g es la resistencia del instrumento de medir G .

De aquí que

$$V_1 - V_2 = I_g R_g.$$

Como la resistencia R_g del instrumento es una magnitud dada, la intensidad I_g determina directamente la diferencia de potencial $V_1 - V_2$. No obstante, para que la conexión del instrumento no altere perceptiblemente la diferencia de potencial $V_1 - V_2$, su propia resistencia debe ser muy grande en comparación con la del conductor CC' . Como la resistencia del propio hilo ab no es suficiente para ello, se le conecta en serie una resistencia R'_g muy grande (fig. 91). Generalmente esta resistencia se instala en el interior de la caja del instrumento y la escala del instrumento se gradúa en voltios. Construido de esta manera, el instrumento se denomina *voltímetro*.

Resumiendo podemos decir: un mismo instrumento térmico puede utilizarse como amperímetro y como voltímetro; en el primer caso, la resistencia en derivación se conecta paralelamente al hilo que se calienta, en el segundo, al hilo que se calienta se conecta en serie una gran resistencia. El amperímetro se conecta en serie con la parte del circuito en que se quiere medir la intensidad de la corriente; el voltímetro se conecta en paralelo a la parte del circuito, en cuyos extremos se quiere medir la diferencia de potencial.

Ejemplo 1. La resistencia del hilo ab que se calienta de un instrumento térmico es $R_g = 1\Omega$. La escala del instrumento tiene 50 divisiones y una división corresponde a 0,01 A. Se necesita elegir una resistencia en derivación de manera

que el instrumento se pueda utilizar como amperímetro para medir intensidades de corrientes hasta de 15 A.

S o l u c i ó n. De los datos se ve que toda la escala del instrumento de medición corresponde a 0,5 A. Por consiguiente, la resistencia en derivación debe disminuir la intensidad de la corriente que pase por el hilo *ab*, *n* veces, donde:

$$n = \frac{I}{I_g} = \frac{15}{0,5} = 30.$$

De esto y según la fórmula (2), hallamos la buscada resistencia en derivación:

$$R_s = \frac{R_g}{n-1} = \frac{1}{29} \Omega = 0,0345 \Omega.$$

La resistencia total del amperímetro R_A la determinamos de la ecuación (véase la pág. 149):

$$\frac{1}{R_A} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_g}.$$

de donde

$$R_A = \frac{R_g R_s}{R_g + R_s} = \frac{1 \cdot 0,0345}{1 + 0,0345} \Omega \approx 0,0334 \Omega.$$

Supongamos que con este amperímetro se mide la corriente que circula por un conductor de 40 Ω de resistencia con una diferencia de potencial de 110 V. Fácilmente se ve que en este caso, la conexión del amperímetro en el circuito no varía perceptiblemente la intensidad de la corriente del circuito. Efectivamente, según la ley de Ohm, la intensidad de la corriente en el circuito es:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R} = \frac{110}{40} \text{ A} = 2,750 \text{ A}.$$

Al conectar el amperímetro en el circuito, la resistencia total aumenta en 0,0334 Ω , es decir, será igual a $R_1 = 40,0334 \Omega$ y, por consiguiente, la intensidad de la corriente será:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R_1} = \frac{110}{40,0334} \text{ A} \approx 2,748 \text{ A}.$$

Esta intensidad de la corriente es la que señalará el amperímetro. Como se ve, prácticamente es muy pequeña la diferencia de la intensidad de 2,75 A de la corriente del circuito.

E j e m p l o 2. Un instrumento térmico de medición con las características del ejemplo 1, se desea utilizar como voltímetro, cuya escala corresponda al valor de 500 V. ¿Qué resistencia complementaria R'_g hay que conectarle en serie al hilo *ab* que se calienta?

S o l u c i ó n. Según los datos, toda la escala del instrumento corresponde al valor de 0,5 A. Para que la diferencia de potencial de los bornes del instrumento sea igual a 500 V, la resistencia total del instrumento $R_g + R'_g$ debe ser:

$$R_g + R'_g = \frac{V_1 - V_2}{I} = \frac{500}{0,5} \Omega = 1000 \Omega.$$

Como $R_g = 1 \Omega$, la resistencia buscada complementaria $R'_g = 999 \Omega$.

Supongamos que con este instrumento se quiera medir la diferencia de potencial de los extremos del conductor CC' (véase la fig. 91), de resistencia $R = 4 \Omega$ y por el cual circula una corriente de intensidad $I = 50 \text{ A}$. Es fácil de convencerse

de que la conexión del voltímetro apenas varía la diferencia de potencial de los extremos de conductor CC' . Efectivamente, según la ley de Ohm, la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ de los extremos del conductor CC' es:

$$V_1 - V_2 = IR = 4 \cdot 50 = 200V.$$

Al conectar el voltímetro con una resistencia de $1\,000\ \Omega$, paralelamente al conductor CC' , la resistencia total del circuito bifurcado entre los extremos del conductor CC' será:

$$R_1 = \frac{4 \cdot 1\,000}{4 + 1\,000} \Omega \approx 3,984\Omega.$$

Esta disminución de la resistencia debe traer consigo cierto aumento de la intensidad de la corriente; sin embargo, para apreciar el error máximo posible debido a la conexión del voltímetro, podemos considerar que la intensidad de la corriente ha permanecido invariable, igual a 50 A. Entonces la diferencia de potencial de los extremos del conductor CC' será:

$$V'_1 - V'_2 = I \cdot R_1 = 50 \cdot 3,984V = 199,2V.$$

Esta diferencia de potencial es la que indicará el voltímetro. Como se ve, es diferencia muy poco de la verdadera del conductor.

§ 159. **Resistencias y sus mediciones.** Para variar la resistencia de un circuito se emplean instrumentos denominados *reóstatos*.

En la práctica de laboratorio, para pequeñas intensidades de corriente, se utilizan reóstatos de cursor (fig. 92). Este reóstato

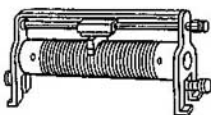


Fig. 92. Reóstato de cursor.

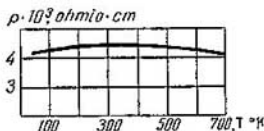


Fig. 93. Dependencia de la resistividad ρ de la manganina respecto a la temperatura absoluta.

consta de un hilo conductor arrollado en un cilindro de porcelana. Desplazando el cursor se puede variar el número de vueltas del hilo introducidas en el circuito, con lo cual se varía la magnitud de la resistencia. Como material para el hilo se eligen aleaciones (constan-tán, manganina, nicromio y otras) de resistividad bastante elevada y de pequeño coeficiente de temperatura, es decir, resistencia que depende poco de la temperatura. En la fig. 93 se representa la variación de ρ en función de T para la manganina. Esta dependencia entre la resistencia y la temperatura debe ser pequeña para que, a medida que se calienta el reóstato debido al paso de la corriente, su resistencia apenas varíe. Los reóstatos de esta clase son muy cómo-

dos, pero su construcción no asegura escape de calor bastante bueno, lo cual acarrea un elevado calentamiento y la imposibilidad de utilizarlo con corrientes de elevadas intensidades.

Para corrientes de intensidades elevadas se utilizan reóstatos de hilos de gran sección arrollados en espiral (fig. 94), o de cintar tendidas en un cuadro. El cursor permite conectar en el circuito el número necesario de eslabones del reóstato.

La resistencia del conductor dado se puede medir fácilmente con el amperímetro y el voltímetro. Se conecta en serie con el conductor a medir MN (fig. 95), el amperímetro A , y en paralelo, el voltímetro V . Designemos por R_x la resistencia buscada del conductor MN , y por R_g la resistencia propia del voltímetro. Supongamos que el amperímetro indica una intensidad I , y el voltímetro, una diferencia de potencial $V_1 - V_2$. La corriente medida por el amperímetro se bifurca en el punto M : una parte, I_x , pasa por el conductor MN , y otra, I_g , por el voltímetro V . Si despreciamos la resistencia de los conductores con que se conecta el voltímetro, tenemos que:

$$I_g = \frac{V_1 - V_2}{R_g},$$

de donde la corriente I_x que pasa por el conductor MN , será:

$$I_x = I - I_g = I - \frac{V_1 - V_2}{R_g}.$$

Si la resistencia del voltímetro R_g es mucho mayor que la resistencia a medir R_x , la corriente I_g que pasa por el voltímetro, será muy pequeña en comparación con la corriente I , de donde, aproximadamente tenemos que:

$$I_x = I,$$

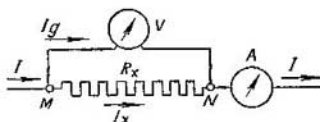


Fig. 95. Conexión del amperímetro A y del voltímetro V para medir la resistencia R_x .

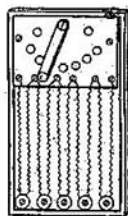


Fig. 94. Reóstato de cursor.

tenemos que:

de donde, según la ley de Ohm:

$$R_x = \frac{V_1 - V_2}{I},$$

es decir, R_x se mide directamente con el voltímetro y el amperímetro. Este método, como se ve, exige el empleo de un voltímetro cuya resistencia R_v sea grande en comparación con la resistencia a medir R_x . Para mediciones más exactas se utilizan otros métodos, que consisten en comparar la resistencia que se mide, con resistencias patrones. Uno de estos métodos se describe más abajo (véase el § 167).

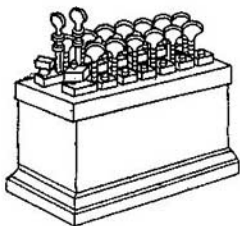


Fig. 96. Caja de resistencias.

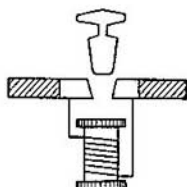


Fig. 97. Pieza de una caja de resistencias.

Las resistencias patrón generalmente se construyen en forma de cajones denominados *cajas de resistencias*. Una caja de resistencias viene representada en la fig. 96. La caja de resistencia consta de una serie de arrollamientos (carretes de resistencia). En cada carrete se arrolla un trozo de conductor de resistencia exactamente conocida; los extremos del conductor se sueldan a unas placas gruesas de cobre (fig. 97) situadas en la tapa de la caja. Entre las placas se deja un espacio que se puede cerrar con una clavija cónica de cobre. Cuando no se introduce la clavija, la corriente pasa por el carrete, en el caso contrario, la resistencia de esta parte de la caja prácticamente se hace igual a cero. El juego de carretes de diferentes resistencias se compone de manera que, como el juego de pesas, combinándolas se puedan medir distintas resistencias en el intervalo dado, con una diferencia, por ejemplo, de 0,1 ohmio, o de 1 ohmio.

§ 160. *Electrones libres en los conductores. Concepto clásico.* Como se ha indicado, el paso de la corriente por los metales no va acompañado de variación química alguna del conductor. De esto se deduce que la conductibilidad eléctrica del metal no está relaciona-

da con el desplazamiento de los átomos del metal, sino que la determina el movimiento de electrones. Para aclarar el carácter electrónico de la conductibilidad de los metales, hay que suponer que los átomos del metal, por lo menos en parte, están disociados en electrones y en iones positivos, con lo cual en el metal hay una gran cantidad de electrones libres. Estos electrones pueden trasladarse libremente por la red cristalina formada con los iones del metal (véase el t. I, § 87). Los electrones libres del metal tienen un movimiento térmico desordenado. Si hay un campo eléctrico exterior, este campo arrastra a los electrones en una dirección determinada y su desplazamiento crea la corriente eléctrica en el metal.

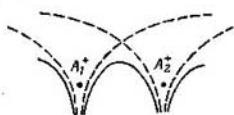


Fig. 98. Curvas de potencial en las proximidades de las cargas positivas.



Fig. 99. Curvas de potencial en un cristal.

La hipótesis de la posibilidad de una traslación libre de los electrones por el metal, la confirma el estudio de la energía de unión entre los electrones y los iones positivos situados en los nudos de la red cristalina del metal. Veamos primeramente dos iones positivos A_1^+ y A_2^+ situados a una distancia invariable uno de otro. Cada uno de los iones lo consideraremos una carga puntual. La energía potencial E_p que corresponde a la acción recíproca de cada ion con el electrón, es (compárese lo indicado en el t. I, § 61):

$$E_p = -\frac{C}{r},$$

donde C es una constante, y r la distancia del electrón al ion. El valor de la energía potencial E_p correspondiente a cada uno de los iones viene representado con líneas de puntos en la fig. 98. La variación de la energía potencial total originada por la presencia de ambos iones A_1^+ y A_2^+ , viene representada por la curva de trazo continuo en la región entre los dos iones.

Si los iones A_1^+ están dispuestos regularmente en la red del cristal, la energía potencial total originada por la presencia de todos los iones tiene la forma representada en la fig. 99. En el espacio entre los iones, la curva de la energía potencial es plana y solamente cerca de los iones forma unos estrechos profundos pozos de potencial. De esta manera, la región de estos pozos es pequeña en comparación con

la zona donde la curva de la energía potencial es plana; por eso se puede considerar que la energía potencial en el interior del metal tiene un valor constante E_{pa} . La energía potencial fuera del metal tiene un valor E_{po} , mayor que E_{pa} . Por consiguiente, la energía potencial en el interior del metal es menor que en el exterior, es decir, el electrón en el interior del metal se halla en un pozo de potencial. Si suponemos que $E_{po}=0$, E_{pa} será <0 . Supongamos que el electrón tiene un valor de energía total E que satisface la desigualdad $E_{po} > E > E_{pa}$. Un electrón de estos se puede trasladar libremente por el interior del metal, pero no puede salirse del mismo, ya que para alejarse del metal hay que realizar un trabajo $A = E_{po} - E > 0$.

El que la corriente eléctrica en los metales sea debida al desplazamiento de los electrones libres, se puede comprobar experimentalmente.

La idea en que se basan estos experimentos es la siguiente. Supongámonos un conductor que se mueve a cierta velocidad. Los electrones que componen el conductor, en su movimiento desordenado chocan continuamente con la armazón de la red del metal, con lo cual adquieren una velocidad complementaria en la dirección de la velocidad del conductor y, por consiguiente se desplazan junto con él. Si se frena de pronto el conductor, los electrones, moviéndose por el interior de la red cristalina del metal, durante cierto tiempo conservan, por inercia, la velocidad y dirección del movimiento primitivo. Como resultado de ello se produce desplazamiento de electrones en el interior del conductor, y en éste surge una corriente I y cierta cantidad de electricidad Q resulta trasladada a lo largo del conductor. Esta cantidad de electricidad Q se puede calcular de la siguiente manera. Sea v_0 la velocidad inicial del conductor. Después se frena, es decir, se le comunica una aceleración $-w$. En este caso, los electrones libres del conductor, al principio conservan la velocidad v_0 , es decir, adquieren respecto al conductor una aceleración $+w$. Este movimiento de electrones respecto al conductor será de la misma clase que si existiese una intensidad de campo E , de resultas de lo cual, sobre cada electrón actúa una fuerza $f = eE$ que le comunica una aceleración w .

Así tenemos que la magnitud de esta fuerza debe ser igual a $f = mw$, donde m es la masa del electrón y, por consiguiente, la magnitud de la intensidad del campo E debe ser:

$$E = \frac{f}{e} = \frac{m}{e} w. \quad (1)$$

Si la intensidad del campo es E , siendo l la longitud del conductor, es lo mismo que si en los extremos del conductor hubiese una diferencia de potencial $V_1 - V_2 = El$. Colocando en esta ecuación

el valor de E según la (1), tenemos que:

$$V_1 - V_2 = \frac{m}{e} \omega l.$$

La corriente I debida al desplazamiento de los electrones respecto a la armazón de la red cristalina del conductor, es análoga a la corriente creada en este conductor bajo la acción de una diferencia de potencial de sus extremos de $V_1 - V_2$. Si R es la resistencia del conductor, la intensidad I de esta corriente será:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R} = \frac{m}{e} \cdot \frac{\omega}{R} l. \quad (2)$$

Sea t el tiempo empleado para la detención del conductor, entonces la aceleración media $\omega = \frac{v_0}{t}$, y la ecuación (2) toma la forma:

$$I = \frac{m}{e} \frac{v_0}{Rt} l,$$

de donde la cantidad total de electricidad Q que pasa por el conductor en el frenado, será:

$$Q = It = \frac{m}{e} \cdot \frac{v_0 l}{R}. \quad (3)$$

Después de frenar el conductor que se mueve rápidamente, según el signo de la diferencia de potencial se puede determinar el signo de las cargas que crean la corriente, y después de medir la cantidad de electricidad total que pasa por el conductor, se puede determinar por la fórmula (3) la relación entre la magnitud de la carga del electrón e y su masa m , para la cual obtenemos que:

$$\frac{e}{m} = \frac{v_0 l}{QR}. \quad (4)$$

Los físicos rusos L. Mandelshtam y N. Papaleksi fueron los primeros en observar en 1913—1914 la aparición de corriente eléctrica en un conductor acelerado. Sometían a rápidas oscilaciones de torsión alrededor del eje de simetría un carrito con un largo hilo conductor arrollado. En los extremos del conductor se conectaba un teléfono en el cual se oía un sonido originado por las corrientes que se creaban en el carrito.

De la fórmula (3) se ve que la cantidad de electricidad que pasa, es proporcional a la longitud del conductor y a la velocidad inicial v_0 . Para obtener cantidades de electricidad Q que se puedan medir, hay que tener velocidades grandes y lo más largo posible el conductor. Stuart y Tolman, en 1916 realizaron experimentos cuantitativos frenando rápidamente un carrito con un largo hilo conductor arrollado. El carrito se cerraba en circuito con un galvanómetro

balístico (véase el § 230) que medía la carga Q . Estos experimentos demostraron que la corriente en los conductores la crean las cargas negativas; para la relación e/m se obtuvo el valor de $4,8 \cdot 10^{17} \frac{\text{unid. CGSE de carga}}{\text{gr}}$. Este valor de e/m se aproxima al valor obtenido para los electrones con otros procedimientos (véase el § 218).

En la actualidad, esta relación entre la carga del electrón y su masa se toma de valor:

$$\frac{e}{m} = 5,273 \cdot 10^{17} \frac{\text{unid. CGSE de carga}}{\text{gr}}$$

Conociendo e/m y el valor de la carga del electrón [de los experimentos de Millikan (§ 151) $e=4,803 \cdot 10^{-10}$ unid. CGSE], hallamos la masa del electrón:

$$m = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ gr,}$$

lo cual es $\frac{1}{1883}$ de la masa del átomo de hidrógeno.

Como se ha indicado en el § 31 del t. I, la masa del electrón, como una masa cualquiera, depende de la velocidad, aumentando hasta el infinito cuando la velocidad v de esta masa se acerca a la velocidad de la luz c . Los valores dados aquí de la masa del electrón m y de la relación e/m se refieren a la masa "en reposo", es decir, al valor de la masa que tiene velocidades v incomparablemente pequeñas respecto a la de la luz c .

§ 161. *Leyes de Ohm y de Joule—Lenz desde el punto de vista de la clásica teoría electrónica.* Lorentz fue el primero en desarrollar la idea de los electrones libres en los metales, que fue la base de la clásica teoría de la conductibilidad eléctrica de los metales. Lorentz consideró que los electrones libres del metal se hallaban en continuo y desordenado movimiento y, en este sentido, el conjunto de electrones del metal era una especie de "gas electrónico". Los electrones chocan con la armazón de la red cristalina y, por consiguiente, se caracterizan por tener un recorrido libre medio, que designaremos por $\bar{\lambda}$. El número de electrones libres n_0 por unidad de volumen del metal se puede considerar del orden del número de átomos por unidad de volumen, que es igual a $\frac{N}{\mu} \delta$, donde N es el número de Avogadro; μ , el peso molecular, y δ , su densidad. De aquí que:

$$n_0 \cong \frac{\delta}{\mu} N. \quad (1)$$

Apoyándose en los principios de la estadística, Lorentz consideraba que la energía cinética media del movimiento de los electrones era igual a la energía cinética media del movimiento de traslación

de los átomos, que, como se sabe, es igual a $\frac{3}{2}kT$, donde k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. Designando por \bar{u} la velocidad cuadrática media del movimiento desordenado del electrón, y por m , su masa, obtenemos que:

$$\frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}kT \quad (2)$$

o

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

Como se ha indicado en el párrafo anterior, la masa del electrón es aproximadamente 1 840 veces menor que la masa del átomo de hidrógeno, por eso, la velocidad media del movimiento térmico desordenado de los electrones es mucho mayor que la velocidad media del movimiento térmico de los átomos. La masa del átomo se puede representar de la manera siguiente: $M = AM_H$, donde A es el peso atómico de este átomo, y M_H , la masa del átomo de hidrógeno*), de donde la velocidad del movimiento térmico de este átomo (la velocidad cuadrática media) será:

$$\bar{u}_A = \sqrt{\frac{3kT}{AM_H}}$$

y, por consiguiente,

$$\frac{\bar{u}}{\bar{u}_A} = \sqrt{\frac{AM_H}{m}} = \sqrt{1838A} \cong 43 \sqrt{A}.$$

La velocidad cuadrática media de las moléculas (átomos) de los gases a la temperatura ordinaria, es una magnitud del orden de varios centenares de metros por segundo, es decir, del orden de 10^5 cm/seg; por consiguiente, la velocidad del movimiento térmico de los electrones a la temperatura ordinaria es del orden de 10^7 cm/seg.

El movimiento térmico desordenado de los electrones no origina el transporte de cargas eléctricas en dirección alguna y, por consiguiente, no crea corriente eléctrica. Si en el interior del metal, con ayuda de un manantial de energía exterior, se crea un campo eléctrico de dirección determinada, bajo la influencia de este campo los electrones adquieren una velocidad v complementaria de movimiento orientado. Este movimiento orientado de los electrones acarrea un transporte de cargas y, por consiguiente, la creación de una corriente eléctrica. Es fácil demostrar que una velocidad bastante pequeña de transporte de cargas es suficiente para explicar la creación de corriente de densidades bastante grandes.

*) En correspondencia con la definición química de los pesos atómicos, en lugar de M_H se debe tomar $1/16$ de la masa del átomo de hidrógeno; sin embargo esta sustitución no influye prácticamente en el cálculo que se expone.

Designemos la velocidad media del movimiento orientado de los electrones por \bar{v} . Entonces, el número de electrones que pasa por unidad de tiempo a través de una superficie unidad perpendicular a la dirección de este movimiento, será igual a $n_0\bar{v}$. Como cada electrón lleva una carga e , la densidad de la corriente i será igual a la carga transportada por unidad de tiempo a través de la unidad de superficie:

$$i = en_0\bar{v}. \quad (3)$$

Para determinar el orden de la magnitud de la velocidad \bar{v} del movimiento orientado, basémonos en los siguientes datos concretos: supongamos que por el conductor pasa una corriente de densidad $i=100 \frac{\text{a}}{\text{cm}^2} = 3 \cdot 10^{11} \frac{\text{unid. CGSE de intens. de corr.}}{\text{cm}^2}$. La velocidad \bar{v} del movimiento orientado de los electrones está relacionada con la densidad de la corriente, según la (3), por la ecuación:

$$\bar{v} = \frac{i}{n_0 e}.$$

La carga del electrón es $e=4,8 \cdot 10^{-10}$ unid. CGSE, y el número de electrones libres n_0 en la unidad de volumen del metal, según la (1), es igual a $\frac{N}{\mu} \delta$. Para los conductores metálicos corrientes, el peso molecular es una magnitud del orden de varias decenas, por ejemplo, para el cobre $\mu=64$ gr/mol; la densidad δ de la mayoría de los metales no es mayor de 10. De aquí que para \bar{v} obtenemos una magnitud del orden de

$$\bar{v} = \frac{i\mu}{N\delta e} \cong \frac{3 \cdot 10^{11} \cdot 60}{6 \cdot 10^{23} \cdot 10 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}} \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \cong 6,10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{seg}}.$$

Así vemos que la velocidad de transporte de electrones \bar{v} en el metal por el que pasa una corriente eléctrica, es relativamente pequeña y a la temperatura ordinaria es mucho menor que la velocidad del movimiento térmico desordenado \bar{u} .

Relacionemos ahora la densidad de la corriente i con la intensidad del campo eléctrico E que crea el movimiento de transporte de electrones.

Si hay un campo eléctrico de intensidad E , sobre cada electrón actúa una fuerza $f=eE$ dirigida en sentido contrario al de E , ya que la carga del electrón es negativa. Bajo la influencia de esta fuerza, durante su recorrido libre cada electrón adquiere una aceleración:

$$w = \frac{f}{m} = \frac{eE}{m}. \quad (4)$$

Si la intensidad del campo es constante, la aceleración del electrón también será constante y el electrón se desplazará con movimiento

uniformemente acelerado. Sin embargo, la ecuación del movimiento (4) se cumple *solamente entre dos choques* del electrón. En el momento del choque, sobre el electrón actúa la fuerza del choque, generalmente mucho mayor que la fuerza $f=eE$, debido a lo cual se altera la dirección de su movimiento. De esta manera, inmediatamente *después* del choque, como término medio para gran cantidad de electrones, la velocidad del movimiento orientado es igual a cero. Al final del recorrido libre, el electrón adquiere una velocidad v_1 de movimiento orientado igual al producto de aceleración w por el tiempo τ transcurrido entre dos choques consecutivos:

$$v_1 = w\tau = \frac{eE}{m}\tau. \quad (5)$$

El tiempo medio $\bar{\tau}$ del recorrido de un electrón lo obtenemos dividiendo el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ por la velocidad media de los electrones. Como a las densidades habituales de la corriente y a la temperatura ordinaria, la velocidad del movimiento de transporte es muy pequeña en comparación con la velocidad del movimiento térmico desordenado de los electrones \bar{u} , podemos despreciar aquella y suponer que

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{u}}.$$

Colocando este valor de $\bar{\tau}$ en la expresión (5) obtenemos que, como término medio, *al final* del recorrido libre, los electrones tendrán una velocidad de movimiento orientado:

$$v_1 = \frac{eE}{m} \cdot \frac{\bar{\lambda}}{\bar{u}}. \quad (6)$$

El valor medio de la velocidad v del movimiento orientado *durante el recorrido libre*, será igual a la mitad de la velocidad al final del recorrido v_1 (ya que el movimiento entre choque y choque lo consideramos uniformemente acelerado):

$$\bar{v} = \frac{1}{2} v_1 = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \cdot \frac{\bar{\lambda}}{\bar{u}}.$$

Así tenemos que bajo la acción del campo eléctrico, al movimiento desordenado de los electrones se le suma un movimiento orientado, cuya velocidad media es proporcional a la intensidad del campo eléctrico E .

Esta velocidad media del movimiento de transporte de cargas origina la corriente eléctrica en los metales.

La densidad de esta corriente la obtenemos colocando el valor hallado de \bar{v} en la fórmula (3):

$$i = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 n_0 \bar{\lambda}}{m \cdot \bar{u}} \cdot E. \quad (7)$$

Está claro que para un conductor a la temperatura dada, el término $\frac{e^2 n_0 \bar{\lambda}}{m \cdot \bar{u}}$ es constante, por eso la última expresión no es más que la ley de Ohm para una densidad de corriente $i = \sigma E$ (véase el § 155), en que la densidad de la corriente es proporcional a la intensidad del campo eléctrico.

De esta manera, la ley de Ohm se deduce directamente de la citada teoría electrónica de la conductibilidad de los metales.

Comparando la fórmula (7) con la ecuación de la ley de Ohm $i = \sigma E$, vemos que la magnitud

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 n_0 \bar{\lambda}}{m \cdot \bar{u}} = \sigma \quad (8)$$

es la conductibilidad del metal. De aquí que la conductibilidad del metal sea mayor cuanto mayor sean el número de electrones libres por unidad de volumen del metal y el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$.

Examinemos la ley de Joule—Lenz desde el punto de vista de la teoría electrónica de los metales. Los electrones, al desplazarse bajo la acción de un campo eléctrico exterior, adquieren en el recorrido libre $\bar{\lambda}$ una energía cinética, relacionada con la velocidad orientada v , que transmiten a la armazón de la red cristalina del metal al chocar con ella. Bajo la acción del campo aplicado, esta energía cinética de los electrones surge de nuevo después de cada choque y se transmite otra vez al metal. Así se calienta el metal a costa del trabajo de las fuerzas del campo eléctrico.

Calculemos la cantidad de calor que se desprende por unidad de tiempo de la unidad de volumen del conductor.

Al final del recorrido libre, como se ha indicado [fórmula (6)], el electrón adquiere una velocidad igual a:

$$v_1 = \frac{eE}{m} \cdot \frac{\bar{\lambda}}{u}.$$

Por consiguiente, la energía cinética que el electrón transmite en el choque, será:

$$E_c = \frac{mv_1^2}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2 E^2 \bar{\lambda}^2}{m \bar{u}^2}.$$

En la unidad de tiempo, como término medio cada electrón choca \bar{z} veces. El número de choques \bar{z} , como se ha indicado en el § 53, t. 1,

está relacionado con la longitud del recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ y con la velocidad del movimiento térmico \bar{u} mediante la ecuación:

$$\bar{z} = \frac{\bar{u}}{\lambda}.$$

La cantidad total de energía transmitida a una unidad de volumen del conductor en la unidad de tiempo se obtiene multiplicando la energía E_e por el número de choques \bar{z} que realiza un electrón por unidad de tiempo, y por el número de electrones por unidad de volumen n_0 :

$$w = E_e \bar{z} \cdot n_0 = \frac{1}{2} \frac{n_0 e^2 \bar{\lambda}}{m u} E^2.$$

El multiplicando $\frac{1}{2} \frac{n_0 e^2 \bar{\lambda}}{m u}$, según la fórmula (8), es igual a la conductibilidad del metal σ , de donde

$$w = \sigma E^2,$$

lo cual coincide con la ley de Joule—Lenz tal como se ha dado en el § 157 [fórmula (4)].

Así tenemos que la teoría de los electrones libres de los metales, explica las leyes de Ohm y de Joule—Lenz. No obstante, el desarrollo ulterior de esta teoría, como veremos en los siguientes párrafos, tropieza con notables dificultades que solamente se pueden vencer con ayuda de la mecánica cuántica.

§ 162. Relación entre la conductibilidad eléctrica y la conductibilidad térmica de los metales. Una consecuencia importante de los resultados obtenidos en el párrafo anterior es la llamada ley de Wiedemann — Franz. Esta ley relaciona los fenómenos de conductibilidad eléctrica con los de conductibilidad térmica. Los metales son buenos conductores del calor, los dieléctricos, malos conductores; por eso es natural suponer que la conductibilidad térmica de los metales se debe a los electrones libres. Hecha esta suposición, para el coeficiente de conductibilidad térmica de los metales se puede tomar la expresión obtenida para la conductibilidad térmica de los gases, ya que el transporte de calor por los electrones y por las moléculas es el mismo. Por eso, para el coeficiente de conductibilidad térmica κ del metal se utiliza la fórmula (6) deducida en el § 56 del t. I, suponiendo el número de grados de libertad $i=3$:

$$\kappa = \frac{1}{2} n_0 k u \bar{\lambda}.$$

Aquí k es la constante de Boltzmann; n_0 , el número de electrones por

unidad de volumen; $\bar{\lambda}$, su recorrido libre medio en la red cristalina del metal, y \bar{u} , la velocidad media del movimiento térmico.

Tomando la relación entre el coeficiente κ de conductibilidad térmica y el coeficiente de conductibilidad eléctrica σ expresado en la fórmula (8) del § 161, tenemos que:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{m\bar{u}^2}{e^2} k.$$

La magnitud $m\bar{u}^2/2$ es la energía cinética media del movimiento térmico de los electrones. Si esta energía la consideramos igual a la energía cinética media de las moléculas (átomos) a la misma temperatura, es decir, igual a la magnitud $\frac{3}{2} kT$, la relación κ/σ adquiere la forma:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3k^2}{e^2} T,$$

aquí k y e son magnitudes constantes (la constante de Boltzmann y la carga del electrón), de donde tenemos que la relación entre el coeficiente de conductibilidad térmica κ y el de conductibilidad eléctrica σ es proporcional a la temperatura absoluta del metal T y no depende de la clase del metal.

Esta ley fue establecida experimentalmente por Wiedemann y Franz. Si el coeficiente de conductibilidad térmica κ lo medimos en cal/grados·cm·seg, y el coeficiente de conductibilidad eléctrica σ en Ω^{-1} ·cm⁻¹, el multiplicador de T , según los datos experimentales para diferentes metales, es igual a $4,6-5,6 \cdot 10^{-9}$. El valor teórico deducido aquí para el factor $3k^2/e^2$, en las mismas unidades, es igual a $5,3 \cdot 10^{-9}$. No obstante, si se precisan las fórmulas para κ y σ utilizando la ley de distribución de velocidades de Maxwell, la concordancia de los valores numéricos con los obtenidos experimentalmente no es tan exacta, lo cual indica el carácter casual de la coincidencia arriba indicada y la necesidad de un desarrollo ulterior de la teoría. Como ya se ha señalado, la idea de los electrones libres del metal, aunque de manera general, explica el fenómeno de la conductibilidad eléctrica y una serie de otros fenómenos relacionados con ella, en muchos casos, no obstante, hay divergencias notables entre la teoría y la experiencia. La expresión del coeficiente de conductibilidad eléctrica $\sigma = \frac{1}{2} \frac{n_0 e^2 \bar{\lambda}}{m\bar{u}}$ contiene dos constantes: n_0 , que es el número de electrones libres por unidad de volumen del metal, y $\bar{\lambda}$, que es el recorrido libre medio del electrón, las cuales no se pueden medir directa y experimentalmente. La teoría de Lorenz supone que n_0 , por el orden que tiene, coincide con el número de átomos en la unidad de volumen, y $\bar{\lambda}$ es igual a la distancia entre los iones

de la red cristalina del conductor. Estas suposiciones son naturales y no contradicen los valores experimentales del coeficiente de conductibilidad eléctrica. La expresión del valor de σ , sin embargo, no nos da una justa dependencia de la temperatura, ya que el único término de la expresión de σ que indudablemente depende de la temperatura, es la velocidad \bar{u} del movimiento térmico de los electrones. Esta velocidad, según la teoría cinética, es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta T . Sin embargo, la experiencia (véase el § 154) demuestra que la resistividad ρ es directamente proporcional a la temperatura absoluta y, por consiguiente, la conductibilidad eléctrica σ es inversamente proporcional a la temperatura; de aquí que para que concuerde con la experiencia, hay que suponer que el producto $n_0 \bar{\lambda}$ varía en razón inversa a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta. Esta suposición es difícil de fundamentar.

Hay otra discordancia mayor aún entre las especulaciones teóricas y los datos experimentales. La suposición de una gran cantidad de electrones libres desplazándose por el conductor poseyendo energía, lleva a la conclusión de que la capacidad calorífica del conductor debe ser notablemente mayor que la de los sólidos no conductores. Supuesto que el número de electrones es del orden del número de átomos, obtenemos por molécula gramo de sustancia una energía interna complementaria, a saber, la energía de los electrones que se mueven desordenadamente, que es igual a $\frac{3}{2} kNT = \frac{3}{2} RT$, donde R es la constante de los gases.

Esto conduce a que el calor específico molar (calor volumétrico) aumenta en la magnitud $\frac{3}{2} R \cong 3$ cal/grado·mol. Sin embargo, la experiencia enseña que los conductores satisfacen la ley de Dulong y Petit (véase el § 93 del t. I) no peor que los sólidos no conductores, es decir, que su calor específico molar es igual aproximadamente a 6 cal/grado·mol, y no igual a 9 cal/grado·mol, como se desprende de nuestro razonamiento.

Por consiguiente, los electrones que participan en el proceso de la conductibilidad eléctrica y térmica, por ciertas causas no influyen sobre la capacidad calorífica del conductor. Esto es inexplicable desde el punto de vista de la teoría de Lorenz y solamente se puede fundamentar con ayuda de la mecánica cuántica.

§ 163. Teoría cuántica de la conductibilidad eléctrica de los metales. Como se ha indicado en el párrafo anterior, la teoría de la conductibilidad eléctrica se puede desarrollar acertadamente sólo con ayuda de la mecánica cuántica. La diferencia fundamental de mecánica cuántica respecto a la clásica está en lo siguiente: desde el punto de vista de la mecánica cuántica, hablando en general, un

istema de partículas puede hallarse solamente en una serie de determinados estados energéticos o estacionarios (discontinuos, "discretos") diferentes; mientras que desde el punto de vista de la teoría clásica, el sistema se puede hallar en estados de valores cualesquiera de energía en los límites de cierto intervalo de energía. Desde el punto de vista de la teoría de los cuantos, el paso del sistema de un estado posible a otro se efectúa a saltos, variando la energía en una magnitud finita ΔE . Esta deducción la confirman numerosos hechos que se refieren a la física atómica y molecular (véase el t. II).

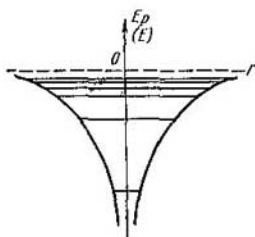


Fig. 100. Niveles energéticos del electrón en un campo electrostático.

Esta deducción la confirman numerosos hechos que se refieren a la física atómica y molecular (véase el t. II).



Fig. 101. Niveles energéticos de los electrones en un cristal.

Ilustremos lo dicho con un ejemplo concreto. Supongamos que un electrón se halla en el campo electrostático de una carga puntual positiva que se encuentra inmóvil en el origen de coordenadas. La energía potencial del electrón E_p será:

$$E_p = -\frac{C}{r},$$

donde C es una constante positiva, y r la distancia del electrón al origen de coordenadas (fig. 100). En este caso, según la teoría cuántica (véase el t. III), la energía total del electrón en la región de las energías negativas ($E < 0$), puede adquirir solamente uno de los valores

$$E = -\frac{B}{n^2}, \quad (1)$$

donde B es una constante, y n toma los valores de números enteros: $n=1, 2, 3, \dots$. Las energías correspondientes a la fórmula (1) vienen representadas en la fig. 100 por líneas horizontales ("niveles").

Esta deducción de la discontinuidad de la energía es justa para los sistemas atómicos. En particular, los valores posibles de energía del átomo del hidrógeno y de los iones, parecidos al primero (un electrón en el campo electrostático del núcleo atómico), vienen dados por la fórmula (1). Lo mismo ocurre con los cristales donde los

electrones pueden hallarse solamente en determinados niveles energéticos.

Como se ha dicho en el § 160, parte de los electrones del metal deja de estar ligada a determinados átomos y se mueve libremente por el interior del pozo de potencial. Sin embargo, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, este movimiento, como se ha indicado, se diferencia del examinado en la teoría clásica en que la energía de los electrones puede tomar solamente una serie discontinua de valores. Estos valores de la energía de los electrones del cristal pueden ser representados por un conjunto de niveles, cuyo número para

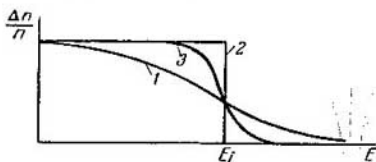


Fig. 102. Distribución de los electrones según los niveles energéticos.

1, según la ley de Boltzmann a $T \neq 0$; 2, según la ley de Fermi a $T = 0$; 3, según la ley de Fermi a $T \neq 0$.

un cristal de dimensiones normales es excesivamente grande, de manera que los niveles vecinos se hallan muy próximos unos de otros (fig. 101).

Para comprender la conductibilidad eléctrica, es muy importante ver otra diferencia con respecto a la teoría clásica que nos da la mecánica cuántica. Esta diferencia se refiere a la ley de distribución de los electrones según los niveles energéticos. Desde el punto de vista clásico, los electrones se distribuyen por los niveles energéticos según la ley de Boltzmann, que corresponde, en la fig. 102, a la curva 1. En la mecánica cuántica, la distribución es otra, lo cual se basa en la subordinación de los electrones al llamado *principio de exclusión de Pauli*. Según este principio, en un nivel energético (si "no está degenerado") no pueden hallarse más de dos electrones. Estos dos electrones deben diferenciarse por la dirección de los propios momentos magnéticos (véase el t. III).

Del principio de exclusión de Pauli se deduce directamente la diferencia entre el concepto clásico y el cuántico de la distribución de electrones según los niveles energéticos a la temperatura del cero absoluto ($T=0$). Efectivamente, desde el punto de vista clásico, a la temperatura de $T=0$, la energía de todos los electrones debe ser igual a cero. Sin embargo, según el principio de exclusión de Pauli, a la temperatura de $T=0$ el número de electrones de un nivel no puede

ser mayor de dos. Si el número total de electrones libres del cristal es igual a n , a la temperatura de $T=0$ ocuparán los $n/2$ niveles energéticos más bajos (estado normal o básico). La ley de distribución de los electrones según los niveles, en este caso, viene representada por la línea quebrada 2 de la fig. 102. Sea E_i la energía del último nivel ocupado por los electrones (fig. 101). La curva 2 expresa el hecho de que, a la temperatura de $T=0$, todos los niveles de energía $E \leq E_i$ tienen la misma cantidad de electrones (dos en cada nivel); los niveles de energía $E > E_i$ están vacíos. Si $T \neq 0$, la distribución de los electrones la determina la llamada ley de Fermi, que corresponde a la curva 3 de la fig. 102. A temperaturas muy elevadas, la curva de Fermi se aproxima a la curva correspondiente a la ley clásica de Boltzmann.

Hay que tener en cuenta que, para los metales, la energía E_i tiene un valor relativamente grande y corresponde a las energías de los movimientos térmicos de los átomos a temperaturas de decenas de millares de grados.

Estas deducciones de la mecánica cuántica nos permiten, en general, explicar los fenómenos de la conductibilidad eléctrica. Si no hay ningún campo eléctrico exterior, los electrones se distribuyen simétricamente respecto a las direcciones de las velocidades, lo cual corresponde, como en la teoría clásica, a su movimiento desordenado y, por consiguiente, a la ausencia en el cristal de una corriente orientada.

Veamos el caso en que la temperatura no es muy elevada y no todos los niveles están ocupados por los electrones. En este caso, incluso un débil campo exterior puede trasladar electrones a niveles libres más elevados, ya que los niveles están muy cerca uno de otro. En otras palabras, influida por un campo exterior, la energía de los electrones puede variar, es decir, los electrones pueden adquirir una velocidad complementaria. Bajo la influencia del campo exterior surgen desplazamientos de electrones en la dirección de las fuerzas que actúan sobre ellos, y en el cristal se crea una corriente. Este caso se refiere a los cristales de los metales con su gran conductibilidad eléctrica. Para explicar el valor finito de la conductibilidad σ , es necesario tener en cuenta, en correspondencia con la mecánica cuántica, el carácter ondulatorio del movimiento de los electrones libres (véase el t. II). Las ondas electrónicas se dispersan debido a la heterogeneidad que siempre presenta la red cristalina. La dispersión de las ondas corresponde a la longitud finita del recorrido libre de los electrones en el cristal. En el caso de la red ideal, la heterogeneidad que causa la dispersión de las ondas, es debida solamente al movimiento térmico (vibraciones) de la red, lo cual nos lleva a la proporcionalidad de la conductibilidad eléctrica σ respecto a la magnitud $1/T$ donde T es la temperatura absoluta del cristal.

Como se ha indicado (§ 154), se observa efectivamente esta dependencia de σ respecto a T ; pero no podría ser explicada por la teoría clásica. Si hay impurezas en la red cristalina, habrá heterogeneidad independiente de la temperatura; por eso, la relación entre la conductibilidad eléctrica σ y la temperatura tendrá la forma: $\sigma = a \times \frac{1}{T} + b$, donde a y b son constantes. Esta dependencia de σ respecto a T se observa a bajas temperaturas, si a un metal puro cualquiera se le añaden pequeñas partículas de otro metal.

En su trabajo sobre la teoría de los metales, el físico soviético Y. Frénkel fue el primero en expresar la idea de que la resistencia de los metales es debida a la dispersión de las ondas electrónicas en las imperfecciones de las redes, imperfecciones causadas por el movimiento térmico.

La teoría cuántica vence otro obstáculo con que habrá tropezado la teoría clásica, a saber, la de no influir los electrones libres sobre la capacidad calorífica de los metales (§ 162). Al elevar la temperatura, parte de los electrones pasa a niveles energéticos más elevados. Sin embargo, si la energía media del movimiento térmico, $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$, correspondiente a tres grados de libertad, es pequeña en comparación con la E_f , la curva de distribución de los electrones según los niveles, en correspondencia con la fórmula de Fermi, se diferencia muy poco de la curva de distribución cuando $T=0$ (las curvas 3 y 2 de la fig. 102, se diferencian muy poco una de otra). De esto se deduce que la energía total de los electrones depende muy poco de la temperatura (a temperaturas no muy elevadas); de donde, a su vez, se deduce que la presencia de electrones libres en el metal, prácticamente no influye en su capacidad calorífica.

Para demostrar con más exactitud que los electrones libres no influyen prácticamente en la capacidad calorífica de los metales, hay que recurrir a la ley cuantitativa de la distribución de los electrones según sus velocidades.

En la fig. 102 se representan los gráficos de distribución de los electrones según los niveles. Si tenemos en cuenta el número relativo de electrones dn/n , cuya energía total se halla en el intervalo de las energías E y $E+dE$, obtenemos un gráfico de otra clase, ya que los niveles no estarán dispuestos con la misma densidad a distintos valores de energía, y, por consiguiente, a un mismo intervalo dE le corresponderá diferente número de niveles, según la región de energía en que se tome el intervalo dE . Según la ley de distribución de Fermi:

$$\frac{dn}{n} = \gamma \frac{E^{1/2}}{1 + e^{\frac{E - E_f}{kT}}} dE, \quad (2)$$

donde γ es una constante*), y E_f , según lo indicado arriba, es la energía máxima de los electrones a $T=0$. Entonces, en lugar de los gráficos 2 y 3 de la fig. 102,

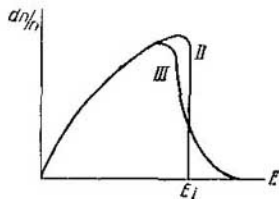
*) γ depende del volumen del cristal.

obtenemos los gráficos representados en la fig. 103, donde la curva 2 se refiere de nuevo al caso cuando $T=0$, y la curva 3, al caso cuando $T \neq 0$.

La energía media del electrón en el cristal a la temperatura T es

$$\bar{E} = \frac{1}{n} \int E \, dn,$$

donde la integración debe extenderse a todos los valores posibles de la energía E . Utilizando la distribución expresada en la (2), obtenemos que:



$$\bar{E} = \gamma \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{1 + e^{\frac{E-E_i}{kT}}} dE.$$

La integración nos da el siguiente resultado aproximado:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_i \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_i} \right)^2 \right].$$

Fig. 103. Distribución de los electrones según los niveles energéticos.

II, a $T=0$; III, a $T \neq 0$.

Como el calor específico molar a volumen constante C_V viene determinado por la

derivada de la energía (correspondiente a un mol) respecto a la temperatura, tenemos que

$$C_V = N \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{kT}{E_i} \right), \quad (3)$$

donde N es el número de Avogadro.

Según la teoría clásica, el calor específico molar del gas electrónico es $C_V = \frac{3}{2} Nk$. Según lo dicho, para los metales, E_i corresponde a la energía media del movimiento térmico de las partículas a temperaturas de decenas de millares de grados. Por consiguiente, la magnitud E_i es centenares de veces mayor que kT , que se refiere a las temperaturas medias. Así tenemos que el factor $\left(\frac{kT}{E_i} \right) \sim 0,01$ y la fórmula (3) nos da para las temperaturas medianas una capacidad calorífica del gas electrónico despreciable en comparación con la que da la teoría clásica.

§ 164. **Circuito cerrado de corriente continua.** Para mantener una corriente continua constante en un conductor, hay que poseer una constante diferencia de potencial en sus extremos. Las fuentes de esta constante diferencia de potencial pueden ser distintas. Una de estas fuentes pueden ser las pilas. Las pilas constan de dos láminas, generalmente metálicas, llamadas electrodos, sumergidas en una solución determinada (electrolito). Por ejemplo, la pila Daniell (fig. 104) consta de una lámina de zinc sumergida en una solución de vitriolo blanco (sulfato de zinc), y una lámina de cobre sumergida en una solución de vitriolo azul (sulfato cúprico). Las soluciones

están separadas con una membrana porosa *A*. En las láminas de la pila Daniell desconectada se crea una diferencia de potencial de 1,1 V. La pila de Leclanché (fig. 105) que crea en sus electrodos una diferencia de potencial aproximadamente de 1,5 V, consta de una lámina de zinc sumergida en una solución de sal amoníaco y una lámina de carbón cubierta de una capa de bióxido de manganeso.

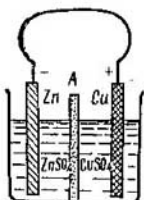


Fig. 104. Pila Daniell.

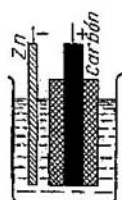


Fig. 105. Pila de Leclanché.

Sin meternos por ahora a analizar las causas que crean la diferencia de potencial en los bornes de la pila, veamos qué ocurre si conectamos una fuente de diferencia de potencial de esta clase en un circuito cerrado.

Supongamos que la resistencia del circuito que cierra la pila (fig. 106) es *R*. Llamémosla *resistencia exterior*. La pila, a su vez, posee una resistencia *R*₀, que llamaremos *resistencia interna*. En los extremos, la resistencia exterior tiene los potenciales *V*₁ y *V*₂, que son los potenciales de los electrodos, si están unidos con un conductor exterior de resistencia dada. Supongamos que el potencial *V*₁ es mayor que el *V*₂; entonces, por el circuito exterior fluye la corriente desde el electrodo de potencial *V*₁ hasta de potencial *V*₂. En el circuito exterior tenemos una *caída de potencial*.

Aplicando la ley de Ohm a la parte del circuito formada por la resistencia exterior *R*, obtenemos que la caída de potencial en el circuito exterior *V*₁ - *V*₂ es

$$V_1 - V_2 = IR. \quad (1)$$

La corriente estacionaria, que es un flujo de cargas, debe formar un circuito cerrado (véase el § 156), por consiguiente, en la parte interna del circuito la corriente debe fluir en dirección contraria a la del circuito exterior. Si en la parte exterior fluye del electrodo *A* al electrodo *B* (fig. 106), en la interior fluirá del electrodo *B* al *A*. Esto sólo puede ocurrir, si hay saltos de potencial en los límites

entre los electrodos y el electrolito. Las causas que pueden originar estos saltos las examinaremos después. Ahora supongamos que en las capas límites del electrodo B y el electrolito surge un salto de potencial elevándolo hasta la magnitud V_2 . El potencial del electrolito en el lugar de contacto con el electrodo A lo llamaremos V_1 . Por comodidad en la representación gráfica de las caídas y saltos de potenciales en todo el circuito cerrado, mediremos los potenciales V

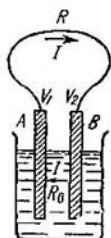


Fig. 106. Circuito de una pila con resistencia exterior.

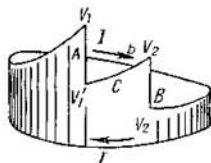


Fig. 107. Representación de las caídas y saltos de potencial de un circuito cerrado de una pila con resistencia exterior.

según las generatrices de una superficie cilíndrica. En la fig. 107, los puntos A y B corresponden a la posición de los electrodos: la parte AbB es la exterior del circuito, y la BcA , la interior.

En el interior del electrolito, la corriente va desde el potencial V_2 hasta el V_1 . Según la ley de Ohm, la caída de potencial en la parte interna del circuito es

$$V_2 - V_1 = IR_0, \quad (2)$$

donde R_0 es la resistencia de la parte interna del circuito. Recorramos mentalmente el circuito cerrado en el sentido de $AbBcA$ volviendo al electrodo inicial A de potencial V_1 . La suma de las caídas de potencial en el recorrido del contorno deberá ser igual a la suma de las elevaciones.

Designemos los saltos de los potenciales por ϵ :

$$V_1 - V_1' = \epsilon_1,$$

$$V_2 - V_2' = \epsilon_2.$$

Consideremos que los saltos son positivos, si con ellos se aumenta el potencial en el sentido del recorrido del circuito, y negativos, si lo disminuyen. La condición de que la suma de caídas de poten-

cial al recorrer el circuito es igual a la suma de elevaciones del mismo, se escribe así:

$$IR + IR_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \quad (3)$$

La suma algebraica de los saltos de potencial que resultan al recorrer el circuito es

$$\mathcal{E} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

y se denomina *fuerza electromotriz* conectada al circuito. En el caso dado, la suma de saltos expresa la f.e.m. de la pila. Con este concepto de f.e.m., \mathcal{E} , podemos escribir la igualdad (3) de la siguiente manera:

$$IR + IR_0 = \mathcal{E}. \quad (3a)$$

Esta igualdad es la ley de Ohm para el circuito cerrado. Escribámosla de la siguiente manera:

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R + R_0}, \quad (4)$$

de donde se deduce que la intensidad de la corriente I de un circuito cerrado es directamente proporcional a la f.e.m. \mathcal{E} e inversamente proporcional a la resistencia total del circuito $R + R_0$.

Observando que $IR = V_1 - V_2$, obtenemos, de la (3a):

$$V_1 - V_2 = \mathcal{E} - IR_0, \quad (5)$$

es decir, la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ en los bornes de una pila es igual a su f.e.m. menos la caída de potencial de la parte interna del circuito. Cuanto mayor sea la caída de potencial en la parte interna del circuito, mayor será la discrepancia.

Para una pila desconectada, $I = 0$ y, por consiguiente, es igual a cero la caída de potencial en la parte interna del circuito. En este caso, de la (5), tenemos que $\mathcal{E} = V_1 - V_2$, es decir, la f.e.m. \mathcal{E} es igual a la diferencia de potencial de los bornes desconectados de la pila.

La diferencia de potencial de los bornes de una pila conectada con una resistencia exterior, siempre es menor que su f.e.m.

La diferencia de potencial de los bornes de una pila también es igual a su f.e.m. en el caso cuando la corriente I que fluye por la pila, esté compensada por una fuente exterior cualquiera de diferencia de potencial (véase la definición de f.e.m. según el método de compensación en el § 167).

En el § 156 se ha demostrado que en el caso de una corriente estacionaria, las líneas de flujo eléctrico son cerradas. De esto se desprende que las cargas, cuyo desplazamiento origina la corriente, se mueven por líneas cerradas. Así tenemos que en el circuito de una pila, las cargas convencionalmente consideradas positivas se desplazan no solamente por las regiones de caídas de potencial, es decir,

por la parte exterior AbB e interior BcA del circuito (fig. 107); sino que también lo hacen en las regiones de los saltos de potencial. En estas últimas regiones, se desplazan en *dirección del aumento del potencial*, es decir, contra la dirección en que actúan las fuerzas electrostáticas. Está claro que este movimiento no es debido a las fuerzas electrostáticas, sino a fuerzas de otra procedencia. Estas fuerzas ajenas son resultado de los procesos químicos que se producen al disolverse el material de los electrodos en los electrolitos.

Generalicemos el concepto de fuerza electromotriz para el caso cuando las fuerzas ajenas actúan en cualquier lugar del circuito. La ley de Ohm, considerando la densidad de la corriente, tiene la forma siguiente:

$$i = \sigma E.$$

Esta ecuación la establecimos suponiendo que sobre las cargas que crean la corriente, actúan fuerzas eléctricas. En el caso general, sobre las cargas pueden actuar fuerzas eléctricas y fuerzas de otro origen, que hemos denominado ajenas. Designemos por f_0 las fuerzas ajenas que actúan sobre la carga. Entonces, en la expresión (4) del § 161, la aceleración de la carga w hay que representarla de la siguiente manera:

$$w = \frac{f + f_0}{m} = \frac{eE + f_0}{m} = \frac{e(E + f_0/e)}{m}.$$

Designemos f_0/e por E_0 y llamémosla intensidad de las fuerzas ajenas. Entonces, la aceleración de la carga w vendrá determinada por la suma de la intensidad del campo eléctrico E e intensidad de las fuerzas ajenas E_0 :

$$w = \frac{e(E + E_0)}{m}.$$

Repetiendo los razonamientos del § 161, llegaremos a la expresión de la ley de Ohm que, en este caso, tendrá la forma:

$$i = \sigma (E + E_0). \quad (6)$$

En esta expresión se ve el papel de las fuerzas ajenas en el movimiento de las cargas. Está claro que en los lugares donde no haya fuerzas ajenas, $E_0 = 0$ y nos da la ley de Ohm en la forma primitiva.

Veamos un tubo de corriente, es decir, el espacio limitado por las líneas de flujo eléctrico (el tubo de corriente puede ser también todo el conductor). La intensidad de la corriente a través de la sección del tubo ΔS será constante y se puede representar de la manera siguiente:

$$I = i_n \Delta S = \sigma (E_n + E_{0n}) \Delta S.$$

Supongamos que la sección ΔS es perpendicular a las líneas del flujo eléctrico, entonces el sentido de la normal a esta sección \mathbf{n} coincidirá con el de la dirección \mathbf{l} de las líneas del flujo, y tendremos:

$$I = \sigma (E_l + E_{0l}) \Delta S$$

o

$$E_l + E_{0l} = \frac{I}{\sigma \Delta S}.$$

Multiplicando ambos miembros de la igualdad por la longitud elemental del tubo de corriente Δl y sumando todos los elementos del tubo de la corriente, nos da:

$$\sum (E_l + E_{0l}) \Delta l = \sum \frac{I}{\sigma \Delta S} \Delta l.$$

Como la intensidad de la corriente I a través de cualquier sección del tubo es constante, se puede sacar fuera del signo de la suma, de donde:

$$\sum E_l \Delta l + \sum E_{0l} \Delta l = I \sum \frac{\Delta l}{\sigma \Delta S}.$$

La magnitud $\sum \frac{\Delta l}{\sigma \Delta S}$ es la resistencia total del tubo, que designaremos por $R + R_0$, sobrentendiendo que R_0 es la resistencia de la parte en que actúan las fuerzas ajenas (resistencia interna), y R , es la resistencia de la parte donde no actúan las fuerzas ajenas (resistencia exterior). Después veremos que la suma $\sum E_l \Delta l$ para un contorno cerrado es igual a cero, ya que esta expresión es la del trabajo de las fuerzas electrostáticas al recorrer una carga unidad por el contorno cerrado del tubo (potencial electrostático).

La expresión $\sum E_{0l} \Delta l$ para un contorno cerrado se denomina *circulación del vector de intensidad de las fuerzas ajenas*, y es la suma de los productos de las proyecciones del vector de intensidad de las fuerzas ajenas en la dirección de los elementos del contorno E_{0l} por la longitud de estos elementos Δl , a lo largo de todos los elementos del contorno cerrado. Llamemos \mathcal{E} a esta suma:

$$\mathcal{E} = \sum E_{0l} \Delta l, \quad (7)$$

entonces la ecuación (6) toma la forma:

$$\mathcal{E} = I (R + R_0),$$

de donde se ve que \mathcal{E} es una f.e.m. que actúa en el contorno. De esta manera hemos obtenido la ley de Ohm para un circuito cerrado en el que la f.e.m. viene representada como la circulación del vector de intensidad de las fuerzas ajenas.

Las fuerzas ajenas pueden actuar en cualquier lugar del circuito. Es fácil de ver que cuando las fuerzas ajenas crean solamente saltos

de potencial en distintos lugares del circuito, la circulación nos dará la suma algebraica de los saltos de potencial para el contorno cerrado de la corriente. Por consiguiente, la definición arriba dada de f. e. m. como suma de los saltos de potencial, es un caso particular de la ecuación (7). En el caso de la corriente continua de una pila o de una batería de pilas, las fuerzas ajenas actuarán en las regiones donde se producen los procesos químicos (partes interiores del circuito).

Tomando en la ecuación (7) los elementos del contorno infinitamente pequeños, sustituimos la suma por la integral extendida a todo el contorno cerrado, y entonces la expresión de la f. e. m. \mathcal{E} adquiere la forma:

$$\mathcal{E} = \oint E_{0l} dl.$$

La integral de la derecha es la circulación del vector de intensidad de las fuerzas ajenas.

Ejemplo. La resistencia interna de la pila R_0 es k veces menor que la resistencia exterior R con que se cierra el circuito de la pila de f. e. m. \mathcal{E} . Hallar en cuántas veces la diferencia de potencial de los bornes de la pila $V_1 - V_2$ se diferencia de la f. e. m. \mathcal{E} de la pila.

Solución. Colocando el valor de la intensidad de la corriente I de la (4) en la ecuación (5), obtenemos para la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ en los bornes de la pila:

$$V_1 - V_2 = \mathcal{E} \frac{R}{R + R_0},$$

o

$$V_1 - V_2 = \frac{\mathcal{E}}{1 + \frac{R_0}{R}}.$$

Como de la condición del problema $\frac{R_0}{R} = \frac{1}{k}$ la última fórmula adquiere la forma:

$$V_1 - V_2 = \frac{\mathcal{E}}{1 + \frac{1}{k}} = \frac{k}{k+1} \mathcal{E},$$

es decir, la diferencia de potencial en los bornes de la pila $V_1 - V_2$ es $\frac{1}{1 + \frac{1}{k}}$ veces

menor que la f. e. m.

Si la resistencia exterior R es grande en comparación con la interna R_0 , la relación $\frac{1}{k}$ será muy pequeña en comparación con la unidad, y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ se acerca al valor de la f. e. m. Y viceversa, si R es muy pequeña en comparación con R_0 , la relación $\frac{1}{k}$ será grande y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ adquiere un valor mucho menor que \mathcal{E} .

§ 165. **Energía desprendida en un circuito de corriente continua.** Veamos las relaciones energéticas de un circuito cerrado de corriente continua. En la fig. 106 se ha representado un circuito

cerrado de corriente continua, alimentado por una pila de f.e.m. \mathcal{E} y con una resistencia interna R_0 . Designemos por R la resistencia exterior del circuito. La potencia total del circuito se compondrá de las potencias de las partes exterior e interior del circuito:

$$W = I^2 R + I^2 R_0 = I^2 (R + R_0),$$

o, como según la fórmula (3a) del § 164, $I (R + R_0) = \mathcal{E}$, tenemos que:

$$W = I \cdot \mathcal{E}. \quad (1)$$

De esta manera, la potencia total de un circuito es igual al producto de la intensidad de la corriente por la f.e.m. de la pila. Esta potencia será abastecida por ciertas fuentes ajenas de energía, como por ejemplo, las reacciones químicas producidas en la pila.

Por consiguiente, en un circuito de corriente continua, las fuerzas ajenas suministran una potencia positiva igual a $+I\mathcal{E}$.

Veamos ahora cómo depende la potencia desprendida por el circuito, de la resistencia exterior R con que se cierra la pila. Supongamos que la pila tiene una f.e.m. \mathcal{E} y una resistencia interna R_0 , y se cierra con una resistencia exterior R . Determinemos la dependencia respecto a R de las siguientes magnitudes: potencia total W desprendida en el circuito, potencia W_0 desprendida en la parte exterior del circuito, y rendimiento η , de valor numérico igual a la relación de la potencia desprendida en la parte exterior del circuito respecto a la potencia total.

La intensidad de la corriente I , según la ley de Ohm, será:

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R + R_0}.$$

El máximo valor lo alcanzará cuando $R=0$; en cuyo caso se llama corriente de cortocircuito y su intensidad es:

$$I_{c. c.} = \frac{\mathcal{E}}{R_0}.$$

Al aumentar la resistencia exterior, la intensidad de la corriente disminuye tendiendo a cero según una asíntota al aumentar infinitamente la resistencia exterior (véase la fig. 108).

La potencia total desprendida en el circuito será:

$$W = I\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}^2}{R + R_0}.$$

El valor máximo lo alcanzará en la corriente de cortocircuito ($R=0$):

$$W_{máx} = \frac{\mathcal{E}^2}{R_0}.$$

Al aumentar R , la potencia disminuye tendiendo, según una asíntota, a cero al aumentar indefinidamente R .

La potencia desprendida en la parte exterior del circuito, será:

$$W_a = I^2 R = \frac{\mathcal{E}^2}{(R + R_0)^2} \cdot R.$$

En la corriente de cortocircuito, $R=0$; de donde la potencia desprendida en la parte exterior del circuito, en este caso, es igual a

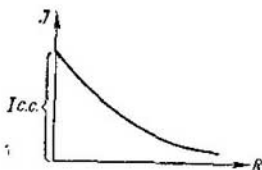


Fig. 108. Dependencia entre la intensidad de la corriente y la resistencia exterior.

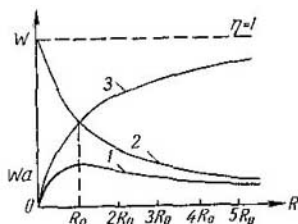


Fig. 109. Dependencia de la potencia W_a (1) desarrollada en la parte exterior del circuito; de la potencia total W (2), y del rendimiento η (3), respecto a la resistencia exterior R del circuito.

cero. El valor máximo de la potencia W_a lo alcanzará cuando $R = R_0$, es decir, cuando la resistencia exterior sea igual a la interna. En este caso

$$W_{a\text{máx}} = \frac{\mathcal{E}^2}{4R_0},$$

es decir, es igual a la cuarta parte de la potencia del cortocircuito.

Para convencernos de que el máximo de la potencia W_a se obtiene cuando $R=R_0$, derivemos W_a respecto a la resistencia exterior:

$$\frac{dW_a}{dR} = \frac{\mathcal{E}^2}{(R + R_0)^4} \left[(R + R_0)^2 - 2(R + R_0) \cdot R \right],$$

de donde:

$$\frac{dW_a}{dR} = \frac{\mathcal{E}^2}{(R + R_0)^3} \cdot (R_0^2 - R^2),$$

El máximo tendrá lugar cuando sea igual a cero la primera derivada

$$\frac{dW_a}{dR} = 0, \text{ de donde } R = R_0.$$

Para convencernos de que en estas condiciones hemos obtenido el valor máximo no el mínimo de W_a , determinamos el signo de la segunda derivada $\frac{d^2W}{dR^2}$.

Al aumentar infinitamente la resistencia exterior, la potencia desprendida en la parte exterior del circuito tiende a cero.

El rendimiento lo determinamos de la relación de la potencia desprendida en la parte exterior del circuito W_a , respecto a la potencia total W :

$$\eta = \frac{W_a}{W} = \frac{R}{R+R_0}.$$

Cuando $R=0$, tenemos que $\eta=0$; con el aumento de R , aumenta el rendimiento tendiendo a $\eta=1$ cuando R aumenta indefinidamente; no obstante, en este caso, la potencia desprendida en la parte exterior del circuito, tiende a cero, por eso, desde el punto de vista práctico, no interesan las condiciones del máximo rendimiento.

En la fig. 109, la curva 1 nos da la dependencia entre la potencia W_a desprendida en la parte exterior del circuito, y la resistencia exterior R ; la curva 2 representa la dependencia entre la potencia total W y la resistencia R , y por último, la curva 3 representa la variación del rendimiento η en función de la misma resistencia exterior R . Como se ve, η aumenta con el aumento de R .

La potencia W_a , que más interesa desde el punto de vista práctico, desprendida en la parte exterior del circuito, al principio aumenta, alcanzando el máximo cuando $R=R_0$, y después empieza a disminuir.

Siendo $R=R_0$, es decir, cuando W_a alcanza el máximo valor, $\eta = \frac{1}{2}$.

§ 166. Ley de Ohm para el circuito heterogéneo. Ley de Kirchhoff. La ley de Ohm en la forma presentada en el § 153 es justa para el circuito homogéneo, es decir, circuito en el cual no hay ninguna f.e.m. ni saltos de potencial. Pero ya se ha observado que la corriente continua en un circuito puede surgir solamente si hay f.e.m. En las pilas, las f.e.m. surgen debido a los saltos de potencial en la capa límite de los electrodos con las soluciones en que se sumergen (§ 164). Después vemos (§ 168) que los saltos de potencial también surgen en los lugares de contacto de dos metales diferentes y cuando haya diferencia de temperaturas. Así, en el caso general, hay que estudiar el circuito en que hay saltos de potencial $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$. En el sentido dado de recorrido del circuito, los saltos pueden ser de diferente signo. La suma algebraica de los saltos de potencial $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \dots$ en la parte dada del circuito, es la f.e.m. \mathcal{E}^*) real de esta parte del circuito.

*) En general, en un circuito heterogéneo, además de saltos de potencial, puede haber un aumento progresivo de potencial, por ejemplo, en un electrólito en el cual la concentración de iones varía de un lugar a otro.

Veamos, para simplificar, un circuito heterogéneo compuesto de diferentes conductores conectados en serie A , B , C (fig. 110). Los contactos entre los conductores los designaremos con las cifras 1 y 2. Sea V_1 el potencial del extremo izquierdo del circuito, y V_2 , el del extremo derecho. Llamemos $V_A^{(1)}$ al potencial del conductor A en el lugar del primer contacto y $V_B^{(1)}$, al del conductor B en el

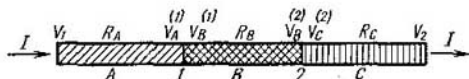


Fig. 110. Saltos de potencial en los lugares de contacto de un circuito heterogéneo.

mismo contacto; de la misma manera, los potenciales de los conductores B y C en los lugares del segundo contacto los llamaremos respectivamente $V_B^{(2)}$ y $V_C^{(2)}$. Sean R_A , R_B y R_C las resistencias respectivas de los conductores A , B y C . Como los conductores están conectados en serie, por ellos pasará una misma corriente I . Aplicando la ley de Ohm a cada conductor por separado, tenemos que:

$$\begin{aligned} IR_A &= V_1 - V_A^{(1)}, \\ IR_B &= V_B^{(1)} - V_B^{(2)}, \\ IR_C &= V_C^{(2)} - V_2. \end{aligned}$$

Sumando estas tres igualdades, hallamos que:

$$I(R_A + R_B + R_C) = V_1 + (V_B^{(1)} - V_A^{(1)}) + (V_C^{(2)} - V_B^{(2)}) - V_2. \quad (1)$$

Pero las diferencias $V_B^{(1)} - V_A^{(1)}$ y $V_C^{(2)} - V_B^{(2)}$ son los saltos de potencial ε_1 y ε_2 en las capas límites 1 y 2 de los conductores. La suma de saltos de potencial ε_1 y ε_2 nos da la f.e.m. \mathcal{E} que actúa en la parte dada del circuito; por consiguiente:

$$(V_B^{(1)} - V_A^{(1)}) + (V_C^{(2)} - V_B^{(2)}) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \mathcal{E}.$$

También tenemos que la suma de resistencias R_A , R_B y R_C es la resistencia total de la parte dada del circuito R :

$$R_A + R_B + R_C = R.$$

Con ello, la ecuación (1) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} IR &= V_1 - V_2 + \mathcal{E}, \\ \text{o} \quad I &= \frac{V_1 - V_2 + \mathcal{E}}{R}. \end{aligned} \quad (2)$$

La ecuación (2) es la ley de Ohm aplicada a un circuito heterogéneo:

el valor numérico de la intensidad de la corriente es igual a la suma de la diferencia de potencial de los extremos del circuito $V_1 - V_2$ y la f.e.m. \mathcal{E} del circuito dividida por la resistencia total R . En este caso, se considera positiva la f.e.m. que crea un aumento de potencial en el sentido en que fluye la corriente.

Si la f.e.m. de la parte dada del circuito es igual a cero, es decir, $\mathcal{E} = 0$, la fórmula (2) se transforma en la habitual de la ley de Ohm:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R}.$$

Para un circuito cerrado tenemos que $V_1 = V_2$, y la resistencia total será la suma de las resistencias de la parte exterior del circuito R y de la parte interior del mismo R_0 , de donde:

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R + R_0},$$

lo cual coincide con la fórmula (4) del § 164.

La generalizada ley de Ohm expresada por la fórmula (2) nos permite calcular cualquier circuito complejo. No obstante, el cálculo directo de circuitos bifurcados resulta complicado. Esta dificultad se vence en alto grado, si utilizamos dos sistemas de ecuaciones deducidas por Kirchhoff.

El circuito bifurcado se caracteriza por las intensidades de corriente que van por sus conductores, por las resistencias de los mismos y las f.e.m. conectadas a ellos. Estas magnitudes están relacionadas entre sí, y sabiendo unas se pueden hallar las otras. Por ejemplo, por las resistencias y f.e.m. dadas, se pueden hallar las intensidades y direcciones de las corrientes que fluyen por cada uno de los conductores.

Veamos las ecuaciones de Kirchhoff por separado.

Primer sistema de ecuaciones de Kirchhoff. Llamemos nudo en un circuito bifurcado (fig. 111) a todo punto en que convergen no menos de tres conductores. El primer sistema de ecuaciones de Kirchhoff se refiere a los nudos. Como estamos analizando el caso de corrientes continuas, en cualquier punto del circuito y, por consiguiente, en cualquier nudo, la carga que tiene, debe permanecer constante. Por lo tanto, tendrá que salir la misma cantidad de cargas que llega (véase el § 156). Si consideramos positivas las corrientes que afluyen al nudo, y negativas las que salen del mismo, podemos decir que la suma algebraica de las intensidades de las corrientes que llegan a un nudo es igual a cero. Analíticamente se escribe así:

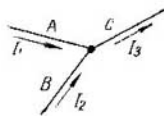


Fig. 111. Nudo formado por tres conductores A, B y C.

$$\sum_{k=1}^n I_k = 0, \quad (3)$$

donde n es el número de corrientes que coinciden en el nudo dado. Esta ecuación se cumple en cualquier nudo del circuito.

El conjunto de ecuaciones (3) formadas para cada nudo del circuito dado, es el primer sistema de ecuaciones de Kirchhoff.

El segundo sistema de ecuaciones de Kirchhoff se refiere a cualquier contorno cerrado que se pueda tomar del circuito bifurcado (red o

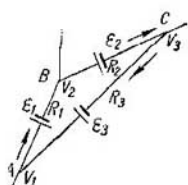


Fig. 112. Circuito cerrado ABCA.

malla) dado. Veamos un contorno cerrado cualquiera ABCA (fig 112) que consta de las partes (conductores) heterogéneas AB, BC y CA. Consideremos positivas las corrientes que al recorrer el contorno fluyen según un sentido determinado, por ejemplo, según las agujas del reloj, y negativas, las de sentido opuesto. De la misma manera consideraremos positivas las f.e.m. que aumentan el potencial al recorrer el contorno en este sentido, y negativas, las que lo disminuyen en este recorrido.

Aplicamos la ley de Ohm, según la fórmula (2), a cada una de las partes heterogéneas AB, BC y CA del contorno. Sean $R_1, R_2, R_3; I_1, I_2, I_3$, y $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ y \mathcal{E}_3 , respectivamente las resistencias de las partes AB, BC y CA, las intensidades de las corrientes que las recorren y las f.e.m. que hay en ellas. Sean V_1, V_2 y V_3 los potenciales respectivos de A, B y C.

La ley de Ohm aplicada a cada una de las partes por separado se expresará con las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} I_1 R_1 &= V_1 - V_2 + \mathcal{E}_1, \\ I_2 R_2 &= V_2 - V_3 + \mathcal{E}_2, \\ I_3 R_3 &= V_3 - V_1 + \mathcal{E}_3. \end{aligned}$$

Sumando estas tres igualdades hallamos que:

$$I_1 R_1 + I_2 R_2 + I_3 R_3 = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3.$$

En este resultado vemos que los potenciales V_1, V_2 y V_3 de los puntos A, B y C, se han eliminado.

Como estos razonamientos se pueden aplicar a cualquier contorno cerrado, en general podemos escribir:

$$\sum_{k=1}^m I_k R_k = \sum_{k=1}^m \mathcal{E}_k; \quad (4)$$

aquí m es el número de partes que contiene el contorno cerrado, y k el número que caracteriza a cada una de estas partes. De esta manera tenemos que en cualquier contorno cerrado arbitrariamente elegido de una red de conductores, la suma de los productos de las intensidades de las corrientes por las resistencias respectivas

de los conductores, es igual a la suma de las f.e.m. que hay en este contorno. El conjunto de las ecuaciones (4) de los distintos contornos cerrados de la red dada de conductores, forma el segundo sistema de ecuaciones de Kirchhoff. Las ecuaciones de Kirchhoff (3) y (4) de los nudos y contornos permiten calcular la red. Hay que escribir tantas ecuaciones (3) y (4) como incógnitas haya en el sistema, observando que unas ecuaciones no se deduzcan de otras. Si en la red hay r nudos, en el primer sistema de ecuaciones se podrán escribir solamente $r-1$ ecuaciones, ya que la ecuación para el último nudo será una consecuencia de las anteriores. Si en la red se pueden considerar varios contornos cerrados, por ejemplo, los contornos cerrados $ABCA$, $ACDA$ y $ABCD$ (fig. 113), las ecuaciones independientes del segundo sistema de ecuaciones de Kirchhoff se pueden escribir solamente para los contornos que no pueden resultar de la superposición de los ya examinados.

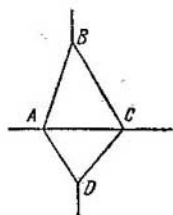


Fig. 113. Circuitos cerrados: $ABCA$, $ACDA$ y $ABCD$.

Por ejemplo, para la red compleja de la fig. 113, se pueden escribir las ecuaciones de los contornos $ABCA$ y $ACDA$: estas ecuaciones serán independientes. La ecuación del contorno $ABCD$ resultará ser una consecuencia de las dos anteriores. Se pueden escribir ecuaciones independientes para otros dos contornos, por ejemplo el $ABCA$ y el $ABCD$; entonces la ecuación del contorno $ACDA$ resultará ser una consecuencia de las dos anteriores.

Al escribir el segundo sistema de ecuaciones de Kirchhoff hay que tener bien presente las reglas arriba indicadas sobre los signos de las corrientes y de las f.e.m.

§ 167. Aplicación de las ecuaciones de Kirchhoff a la solución de varios problemas. 1. *Agrupación de conductores en paralelo.* Utilicemos primeramente el sistema de ecuaciones de Kirchhoff para resolver el problema sencillo de dos conductores en paralelo. Sean dos conductores en paralelo de resistencias R_1 y R_2 . La intensidad total de la corriente que pasa por los conductores es igual a I y la dirección, la indicada en la fig. 114. Conocidos los valores de R_1 , R_2 e I , hallar las intensidades de las corrientes I_1 e I_2 de los respectivos conductores.

En este problema tenemos dos incógnitas, que son las intensidades de las corrientes I_1 e I_2 . Por consiguiente hay que escribir dos ecuaciones. La primera ecuación la escribiremos, por ejemplo, para el nudo A. Consideremos que la corriente I llega al nudo, entonces las corrientes I_1 e I_2 se deben considerar que salen del mismo y

escribirlas con signo negativo. Así, la primera ecuación de Kirchhoff para el nudo *A* será:

$$I - I_1 - I_2 = 0,$$

de donde

$$I = I_1 + I_2. \quad (1)$$

La segunda ecuación de Kirchhoff la escribiremos para el contorno cerrado *ABCD*. Recorriendo este contorno según las agujas del reloj, es decir, en el sentido desde el nudo *A* por el conductor *B* al nudo *C* y después por el conductor *D* al nudo *A* otra vez, deberemos considerar la corriente I_1 positiva y la corriente I_2 nega-

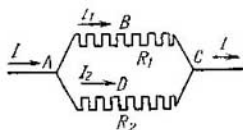


Fig. 114. Conexión en paralelo de los conductores *B* y *D*.

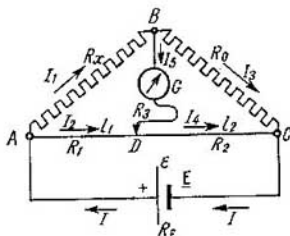


Fig. 115. Esquema del puente de Wheatstone.

tiva. Como en este contorno cerrado no hay f.e.m., la segunda ecuación de Kirchhoff se escribirá así:

$$I_1 R_1 - I_2 R_2 = 0,$$

de donde

$$I_1 = \frac{R_2}{R_1} I_2. \quad (2)$$

Resolviendo las ecuaciones (1) y (2) respecto a I_1 e I_2 hallamos que

$$I_1 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} I, \quad I_2 = \frac{R_1}{R_1 + R_2} I,$$

que es lo buscado. De la ecuación (2) también sacamos que:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_2}{R_1},$$

es decir, la conocida ley de que las intensidades de las corrientes de dos conductores en paralelo, son inversamente proporcionales a sus respectivas resistencias.

2. *Puente de Wheatstone*. El puente de Wheatstone es un aparato utilizado para comparar la resistencia desconocida R_x y que se quiere averiguar, con otra resistencia conocida R_0 . El esquema del puente

de Wheatstone consta de un circuito que, partiendo de una pila E (fig. 115) se bifurca en el nudo A : una parte la componen las resistencias R_x y R_0 conectadas en serie, y la segunda generalmente es un conductor homogéneo tirante AC . En el punto B de conexión de las resistencias R_x y R_0 se conecta un borne del instrumento de medición (galvanómetro) G , el segundo borne se conecta a un cursor D . Este contacto (cursor) puede desplazarse a lo largo del conductor AC y, de esta manera, variar la relación de las resistencias R_1 y R_2 de las partes AD y DC del conductor. Más adelante demostraremos que por la parte BGD del circuito no pasará corriente si se cumple la relación:

$$\frac{R_x}{R_0} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (3)$$

que se puede escribir de la siguiente manera:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_0. \quad (3a)$$

En un conductor homogéneo, las resistencias de sus partes están en razón directa con sus longitudes. Así, designando la longitud de la parte AD del conductor por l_1 , y la de la parte DC , por l_2 , tenemos que:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{l_1}{l_2},$$

después de lo cual, la ecuación (3) toma la forma:

$$R_x = \frac{l_1}{l_2} R_0.$$

Esta relación es la que sirve de comparación de la resistencia a medir R_x con la resistencia conocida R_0 . Para ello, el cursor D se desplaza de manera que por el galvanómetro G deje de pasar corriente, lo cual se determina directamente al dejar de inclinarse la aguja. La relación de las longitudes l_1/l_2 se determina por la regla graduada que hay a lo largo del conductor AC .

Utilicemos las ecuaciones de Kirchhoff para deducir la ecuación (3). Supongamos primeramente que nos son conocidas las cuatro resistencias R_x , R_0 , R_1 y R_2 , y la resistencia interna R_E de la pila E , su f.e.m. \mathcal{E} y la resistencia R_3 de la parte BGD del circuito, que contiene el galvanómetro G . La resistencia de los conductores que llevan la corriente desde la pila hasta los nudos de nuestro esquema A y C , se desprecia. Llamemos I a la intensidad de la corriente que va de la pila, e I_1 , I_2 , I_3 , I_4 e I_5 a las intensidades de las corrientes de las partes AB , AD , BC , DC y BGD , respectivamente.

En nuestro esquema hay cuatro nudos: A , B , C y D . Según lo dicho en el § 166, escribiremos las ecuaciones de Kirchhoff para tres de ellos. Elegimos los nudos A , B y D . Hemos convenido considerar

positivas las corrientes que llegan al nudo, y negativas las que salen del mismo. No obstante, en un esquema complejo, podemos no saber de antemano cuáles son precisamente las direcciones de las corrientes. En este caso podemos atribuirles cualquier dirección y al resolver las ecuaciones de Kirchhoff, los resultados con valores positivos de I_k corresponderán a las corrientes cuyos sentidos hemos elegido acertadamente, y los resultados con valores negativos de I_k corresponderán a las corrientes, cuyo sentido es el opuesto al elegido. En nuestro caso, atribuimos a las corrientes el sentido indicado por las flechas en la fig. 115, de donde el primer sistema de ecuaciones de Kirchhoff será:

$$\left. \begin{array}{l} \text{para el nudo A: } I - I_1 - I_2 = 0, \\ \text{para el nudo B: } I_1 - I_3 - I_5 = 0, \\ \text{para el nudo D: } I_5 + I_2 - I_4 = 0. \end{array} \right\} \quad (4)$$

El segundo sistema de ecuaciones de Kirchhoff lo escribimos considerando en nuestro esquema los contornos cerrados $ABDA$, $BCDB$ y $ACEA$. Recorriendo cada contorno según las agujas del reloj, tenemos:

$$\left. \begin{array}{l} \text{para el contorno } ABDA: I_1 R_x + I_5 R_3 - I_2 R_1 = 0, \\ \text{para el contorno } BCDB: I_3 R_0 - I_4 R_2 - I_5 R_3 = 0, \\ \text{para el contorno } ACEA: I_2 R_1 + I_4 R_2 + I R_E = \mathcal{E}. \end{array} \right\} \quad (5)$$

De esta manera hemos obtenido seis ecuaciones que, dadas la f.e.m. \mathcal{E} y las resistencias R_x , R_0 , R_1 , R_2 , R_3 y R_E , nos permiten hallar los valores de todas las seis intensidades de las corrientes I , I_1 , I_2 , I_3 , I_4 e I_5 . No obstante, nos limitaremos a resolver un problema más fácil que nos llevará a la ecuación (3), a saber, aclarar las condiciones en que la corriente I_5 , que fluye por el galvanómetro G , es igual a cero. Si $I_5 = 0$, las ecuaciones segunda y tercera del sistema (4) nos dan:

$$I_1 = I_3, \quad I_2 = I_4, \quad (6)$$

y la primera y segunda ecuaciones del sistema (5):

$$I_1 R_x = I_2 R_1, \quad I_3 R_0 = I_4 R_2. \quad (7)$$

De las ecuaciones (6) y (7) obtenemos que:

$$\frac{R_x}{R_0} = \frac{R_1}{R_2},$$

que es lo que se quería demostrar.

La exactitud de la comparación de las resistencias R_x y R_0 será mayor, cuando la relación $\frac{R_x}{R_0} = \frac{R_1}{R_2}$ difiera poco de la unidad. Por eso, al medir con el puente de Wheatstone la resistencia desconocida

R_x , es preferible que el valor de la resistencia patrón R_0 se diferencie poco del de R_x . Para ello, como resistencia patrón para la parte BC del puente de Wheatston, generalmente se toma una caja de resistencias (véase el § 159) y sacando unas u otras clavijas de la caja se consigue que el valor de R_0 sea aproximado al de R_x .

3. *Conexión de pilas formando batería.* Veamos primeramente dos casos: conexión en serie y conexión en paralelo de las pilas de la batería. Para simplificar consideraremos que todas las pilas conectadas tienen la misma f.e.m. \mathcal{E} y la misma resistencia interna R_0 .

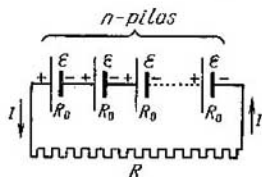


Fig. 116. Conexión en serie de pilas formando batería.

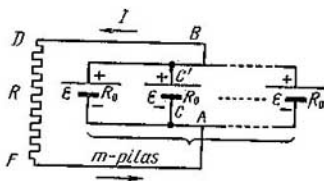


Fig. 117. Conexión en paralelo de pilas de una batería.

Sea una batería de n pilas conectadas en serie (fig. 116) y cuyo circuito lo cierra la resistencia exterior R . Determinar la intensidad de la corriente del circuito. La resistencia de los conductores que conectan las pilas, se desprecia.

Escribamos la segunda ecuación de Kirchoff para el contorno cerrado que forma el circuito. Está claro que en nuestro caso la ecuación será:

$$InR_0 + IR = n\mathcal{E},$$

de donde

$$I = \frac{n\mathcal{E}}{R + nR_0}, \tag{8}$$

Si comparamos esta ecuación con la

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R + R_0},$$

que determina la intensidad de la corriente de un circuito cerrado conteniendo una pila de f.e.m. \mathcal{E} y de resistencia interna R_0 , vemos que en la conexión en serie de n pilas de una batería, la f.e.m. aumenta n veces y n veces aumenta la resistencia interna. De esto se deduce claramente que la conexión en serie de pilas conviene cuando la resistencia exterior R es grande en comparación con la interior R_0 . Efectivamente, si R es mucho mayor que nR_0 , es decir, $R \gg nR_0$, en el denominador de la fórmula (8) se puede despreciar la magnitud

nR_0 , de donde aproximadamente:

$$I = n \frac{\mathcal{E}}{R},$$

es decir, en la conexión en serie de n pilas, la corriente del circuito es casi n veces más intensa que la de una pila. Si la resistencia exterior R es pequeña en comparación con la resistencia interior de la batería nR_0 , en la fórmula (8) se puede despreciar R , y aproximadamente tenemos:

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R_0},$$

es decir, la misma intensidad de corriente que la de una pila.

Veamos ahora la *conexión en paralelo* de una batería de m pilas de igual f.e.m. \mathcal{E} e igual resistencia interna R_0 (fig. 117). Sea una batería cuyo circuito lo cierra una resistencia exterior R . Se desprecia la resistencia de los conductores que conectan las pilas. Como en el nudo A el circuito se bifurca en m partes iguales, la primera ecuación de Kirchhoff nos da que la intensidad de la corriente en cada una de ellas será m veces menor que la intensidad de la corriente I de todo el circuito; en otras palabras, por cada una de las pilas independientemente pasa una corriente de intensidad I/m . Después de esto, escribimos la segunda ecuación de Kirchhoff para uno de los contornos cerrados del circuito, por ejemplo, para el contorno $ACC' BDFGA$, lo cual nos da:

$$\frac{I}{m}R_0 + IR = \mathcal{E},$$

de donde

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R + \frac{R_0}{m}}. \quad (9)$$

La fórmula (9) indica que en la conexión en paralelo de m pilas iguales de una batería, la f.e.m. no varía, y la resistencia interna disminuye m veces.

Es fácil de ver que la conexión en paralelo de las pilas de una batería conviene cuando la resistencia exterior es pequeña; efectivamente, si R es tan pequeña con respecto a R_0/m , que se pueda despreciar, la fórmula (9) con valor aproximado da:

$$I = m \frac{\mathcal{E}}{R_0},$$

es decir, un aumento de la intensidad de la corriente m veces en comparación con la producida por una pila. Si la resistencia exterior es mucho mayor que R_0/m , es decir, $R \gg R_0/m$, la fórmula (9) nos indica que la conexión en paralelo de m pilas iguales de una batería no acarrea un aumento de la intensidad de la corriente.

Utilizando la ecuación de Kirchhoff, también es fácil demostrar que si conectamos en serie n grupos cada uno de los cuales consta de m pilas conectadas en paralelo, la intensidad de la corriente I será:

$$I = \frac{n\mathcal{E}}{R + \frac{n}{m}R_0}$$

4. Método de compensación (de Poggendorff) de determinación de la fuerza electromotriz de una pila. La determinación de la f.e.m. de una pila se efectúa habitualmente comparándola con la f.e.m. conocida de una pila patrón. Esta comparación se realiza con el esquema de compensación representado en la fig. 118.

La batería E_1 , cuya f. e. m. \mathcal{E}_1 es mayor que la f. e.m. \mathcal{E}_0 de la pila patrón E_0 y que la f.e.m. \mathcal{E} de la pila que se mide E_x , se conecta con la resistencia exterior AC cerrando el circuito. La pila patrón E_0 se conecta mediante la llave I al circuito AC de manera que su polo positivo esté conectado con el punto A de la resistencia AC , donde el potencial es mayor, y el negativo, con el cursor B , que puede desplazarse a lo largo de la resistencia AC . El galvanómetro G mide la intensidad de la corriente que pasa por la pila patrón E_0 . La pila E_x que se mide, al principio la suponemos desconectada del esquema con la llave 2.

Sean I , I_1 e I_2 , respectivamente, las corrientes que pasan por las partes AB , BCE_1A y ADE_0FB del circuito. Aplicando la primera ecuación de Kirchhoff al nudo A , tenemos:

$$I_1 - I_2 = I.$$

Sea R_0 la resistencia de la parte ADE_0FB del circuito, y R_1 la de la parte AB del mismo; entonces, la segunda ecuación de Kirchhoff para el contorno cerrado ADE_0FBA será:

$$R_0 I_2 - R_1 I = -\mathcal{E}_0,$$

o, como $I = I_1 - I_2$, tenemos que

$$R_0 I_2 - R_1 (I_1 - I_2) = -\mathcal{E}_0. \quad (10)$$

Desplazando el cursor B se puede conseguir una igualdad a cero de la intensidad de la corriente I_2 , lo cual se percibe directamente al

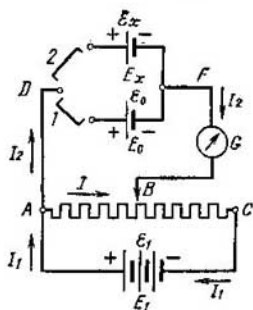


Fig. 118. Esquema del método de compensación para determinar la fuerza electromotriz de una pila.

lejar de inclinarse la aguja del galvanómetro G . En este caso, la ecuación (10) tendrá la forma:

$$I_1 R_1 = \mathcal{E}_0. \quad (11)$$

Así tenemos que cuando la caída de potencial $I_1 R_1$ en la parte AB del circuito es igual a la f.e.m. \mathcal{E} de la pila patrón, su f.e.m. estará compensada, es decir, la corriente a través de la pila patrón es igual a cero. Después de escribir la segunda ecuación de Kirchhoff para el contorno $ABCE_1A$, obtenemos que la intensidad de la corriente I_1 la determinan solamente los valores de la f.e.m. \mathcal{E}_1 y de la resistencia R_3 de todo el contorno:

$$I_1 = \frac{\mathcal{E}_1}{R_3}.$$

Después de haber compensado la pila patrón, se desconecta con la llave 1 y, en su lugar, se conecta en el esquema la pila a medir \mathcal{E}_x con la llave 2 . Desplazando el cursor B , se consigue de nuevo que deje de pasar corriente por el galvanómetro G . En este caso, el cursor B ocupará otro lugar que cuando teníamos conectado la pila patrón, y la resistencia de la parte AB del circuito tendrá otro valor R_3 . Está claro que de nuevo se cumplirá una condición análoga a la expresada en la (11):

$$I_1 R_2 = \mathcal{E}_x. \quad (12)$$

La intensidad de la corriente I_1 de nuevo es igual a \mathcal{E}_1/R_3 , entonces, de las ecuaciones (11) y (12) obtenemos la relación de las f.e.m.:

$$\frac{\mathcal{E}_x}{\mathcal{E}_0} = \frac{R_2}{R_1} \text{ o } \mathcal{E}_x = \frac{R_2}{R_1} \mathcal{E}_0.$$

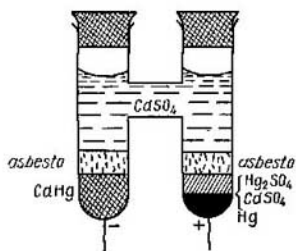


Fig. 119. Pila patrón.

Así tenemos que, sabiendo la f.e.m. de la pila patrón \mathcal{E}_0 y la relación de las resistencias R_2/R_1 , hallamos la f.e.m. \mathcal{E}_x que queremos medir.

Como se ve, el método no exige que se sepan los valores de R_1 y R_2 , sino solamente el valor de su relación R_1/R_2 . Esta relación se puede determinar por la posición del cursor B .

Como pila patrón generalmente se utiliza una pila de cadmio y mercurio (pila Weston), cuya f. e. m. varía muy poco con el tiempo (electrodos de pequeña polarización, véase el § 179). Esta pila (fig. 119) consta de un electrodo de mercurio (polo positivo) y otro de una amalgama de cadmio (polo negativo). Entre ellos se coloca sulfato mercurioso (Hg_2SO_4) con cristales de CdSO_4 y una solución de sulfato de cadmio (CdSO_4). La fuerza electromotriz de la pila patrón a la

temperatura de 20° C es $\mathcal{E}_{0,20} = 1,0183$ V. Variando la temperatura, la f.e.m. varía muy poco: la f.e.m. $\mathcal{E}_{0,t}$ a t° C viene determinada por la siguiente fórmula empírica:

$$\mathcal{E}_{0,t} = \mathcal{E}_{0,20} - 4,075 \cdot 10^{-5} (t^\circ - 20^\circ) - 9,444 \cdot 10^{-7} (t^\circ - 20^\circ)^2 + 9,8 \cdot 10^{-9} (t^\circ - 20^\circ)^3.$$

§ 168. Diferencia de potencial de contacto. Para comprender las causas que engendran la f.e.m. veamos primeramente las condiciones que se crean en la capa límite de dos metales y en la de un metal con el vacío. En 1797, Volta descubrió que al poner en contacto dos metales diferentes surge entre ellos una diferencia de potencial,

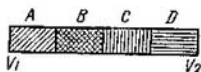


Fig. 120. Serie consecutiva de metales.

Volta determinó una serie de metales, en la cual cada metal en contacto con el que le sigue, se electriza positivamente. Esta serie es la siguiente: Al, Zn, Sn, Cd, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd.

Después Volta estableció que si varios metales diferentes *A*, *B*, *C*, *D* (fig. 120) se ponían en contacto uno tras otro, en los extremos del conductor formado por esta serie, se creaba una diferencia de potencial que dependía solamente de la naturaleza de los conductores extremos *A* y *D*, y no dependía de los conductores *B* y *C* intercalados. Esta diferencia de potencial que surge al poner en contacto dos metales diferentes, se denomina *diferencia de potencial de contacto*. Esta diferencia de potencial de contacto oscila, según sea el par de metales, desde varias décimas de voltio hasta voltios enteros, y depende en alto grado de la pureza de los metales, sobre todo de la ausencia de gases ocluidos en las superficies.

La manera más fácil de comprobar la existencia de la diferencia de potencial de contacto es con el siguiente experimento. En la varilla de un electroscopio se enrosca una placa *C* del metal a experimentar (fig. 121, *a*). La placa *C* se cubre por arriba de una fina capa de material aislante. Sobre la placa *C* se coloca una segunda placa *B* del segundo metal a experimentar con un mango aislador *A*. Ambas placas se unen con el hilo conductor *D*. Según lo arriba indicado,

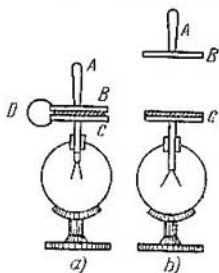


Fig. 121. Comprobación de la diferencia de potencial de contacto

entre las placas *C* y *B* se crea una diferencia de potencial, que corresponde a la naturaleza de los metales de que están hechas, independientemente del metal del hilo conductor *D*. Como resultado de ello, este condensador plano formado por las placas *C* y *B*, se carga. Conectemos la placa superior *B* con tierra y retiremos el hilo conductor *D*: la placa inferior *C* resultará cargada hasta un potencial igual a la diferencia de potencial de contacto de los metales experimentados. No obstante, debido a la poca sensibilidad del corriente electroscopio de panes, no percibiremos esta diferencia de potencial. Para

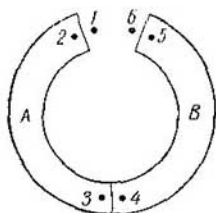


Fig. 122. Circuito abierto formado de dos metales.

percibir la diferencia de potencial entre las placas *C* y *B*, elevemos la placa *B* asiéndola del mango *A* (fig. 121, *b*), con lo cual aumenta la distancia entre las placas y, por consiguiente, disminuye la capacidad del condensador formado por ellas (véase el § 148). Como en este caso, las cargas que hay en las placas quedan invariables, la diferencia de potencial entre las placas aumentará en tantas veces, como haya disminuido la capacidad. Si distanciamos suficientemente las placas, el potencial de la placa *B* se eleva lo suficiente para que los panes del electroscopio se separen. Si el electroscopio está graduado en voltios y su capacidad se ha medido de antemano (la capacidad sin panes y la capacidad después de colocarle la placa superior conectada a tierra), se puede calcular la diferencia de potencial de contacto buscada. No obstante, este método no es exacto. Más abajo describiremos otros métodos de medición de la diferencia de potencial de contacto.

Veamos con más detalle la creación de la diferencia de potencial de contacto. Sea un circuito abierto formado por dos metales *A* y *B* (fig. 122). Veamos la variación del potencial al recorrer el contorno sucesivamente por los puntos 1, 2, 3, 4, 5, 6. Entre los puntos 1 y 2 hay una diferencia de potencial debido a que los electrones del metal se hallan en un pozo de potencial. Los puntos 2 y 3 se hallan a un mismo potencial por pertenecer al mismo metal. En el lugar de contacto de los metales *A* y *B* surge una diferencia de potencial, lo cual nos da una variación de potencial al pasar del punto 3 (metal *A*) al punto 4 (metal *B*). Los puntos 4 y 5 se hallan a un mismo potencial. Entre los puntos 5 y 6 (metal *B* y el vacío) de nuevo surge un salto de potencial, ya que los electrones del metal *B* se hallan en un pozo de potencial. De esta manera tenemos dos magnitudes diferentes: la diferencia de potencial en el lugar de contacto de dos metales (llamada diferencia de potencial de contacto interior) y la

diferencia de potencial entre los puntos *I* y *G* junto a la superficie de ambos metales en el vacío. Esta última se denomina diferencia de potencial de contacto exterior y es la que generalmente se mide por eso se llama simplemente diferencia de potencial de contacto V_{AB} . Gracias a la diferencia de potencial entre los puntos *I* y *G*, en el intersticio entre los extremos de los metales *A* y *B* se crea un campo eléctrico, y en las superficies libres de los metales *A* y *B*, surgen cargas eléctricas.

Como se ha indicado en el § 163, los electrones del metal se hallan en un pozo de potencial, en cuyo interior hay niveles energéticos. A la temperatura del cero absoluto, $n/2$ niveles inferiores están llenos de electrones (n es el número de electrones), los demás están vacíos. A la temperatura de $T \neq 0$, parte de electrones se halla en

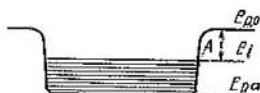


Fig. 123. Los niveles energéticos del cristal no están llenos por completo.

niveles más elevados. Sin embargo, a temperaturas no muy elevadas, el número de electrones de esta clase no es muy grande relativamente y, por eso, podemos considerar, por simplificar, que solamente $n/2$ niveles inferiores están llenos. Estos niveles vienen representados en la fig. 123, donde E_{p0} es la energía del electrón fuera del metal, y E_i , la energía del último nivel ocupado. La magnitud $A = E_{p0} - E_i$ es el trabajo de salida del electrón del metal al vacío. El trabajo de salida se ha convenido en expresarlo mediante el producto de la carga del electrón e por la diferencia de potencial V elegida de tal manera, que el producto eV sea igual al trabajo de salida A :

$$eV = A.$$

Como la carga del electrón es una magnitud constante, el trabajo de salida lo determina solamente una magnitud, que es la diferencia de potencial ($V = \frac{A}{e}$). Sin embargo, el trabajo de salida generalmente se mide en unidades especiales de trabajo denominadas *electrón-voltio* (siglas eV). Esta unidad de trabajo es igual al trabajo efectuado al desplazar la carga de un electrón e entre dos puntos de diferencia de potencial igual a 1 voltio. Como $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$, tenemos que

$$1eV = \frac{4,803 \cdot 10^{-10}}{300} \text{ erg} = 1,601 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

Basándose en este concepto de la energía del electrón en el metal, analicemos cuáles serán las energías de los electrones en el caso de dos metales en contacto. En la fig. 124 vienen representadas gráficamente las energías de los electrones de dos metales en contacto. En esta representación, los puntos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 corresponden a los respectivos puntos de la fig. 122. La magnitud E_{iA} es la energía del electrón que se halla en el metal A en el último nivel ocupado, y E_{iB} , la energía del electrón que se halla en el último nivel ocupado del metal B . Si estas energías no son iguales, en el lugar de contacto de los metales se crea un salto de potencial que corresponde al paso desde el punto 3 hasta el punto 4. Este salto de potencial es la diferencia de potencial de contacto interior V'_{AB} .

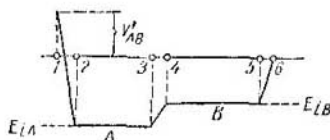


Fig. 124. Pozo de potencial de dos metales en contacto.

La diferencia de potencial entre los puntos 2 y 1 es debida a que para trasladar a un electrón del metal (punto 2) al vacío (punto 1) hay que realizar un trabajo A_A . Este trabajo de salida determina el potencial $V_A = \frac{A_A}{e}$, que va a poseer el electrón arrancado del metal A y que se encuentra en el vacío cerca de su superficie (punto 1). De la misma manera tenemos que el potencial del electrón en las proximidades del metal B en el punto 6, será igual a $V_B = \frac{A_B}{e}$, donde A_B es el trabajo de salida del electrón del metal B al vacío. De esta manera tenemos que en el intersticio entre los metales surge una diferencia de potencial V'_{AB} (diferencia de potencial entre los puntos 1 y 6) igual a:

$$V'_{AB} = V_B - V_A = \frac{A_B - A_A}{e}. \quad (1)$$

La magnitud V'_{AB} es la diferencia de potencial de contacto exterior de dos metales. Como se ha dicho, es debida a la diferencia de trabajos de salida de ambos metales.

La diferencia total de potencial de contacto V_{AB} entre los puntos 7 y 6 es la suma de las diferencias de potencial de contacto exterior e interior:

$$V_{AB} = V'_{AB} + V_{AB}. \quad (2)$$

La diferencia de potencial de contacto interior es $V_{AB}' = E_{iB} - E_{iA}$ (véase la fig. 124). Una teoría detallada de la diferencia de potencial de contacto interior, solamente se puede exponer basándose en la mecánica cuántica. Desde el punto de vista de la teoría electrónica clásica del origen de la diferencia de potencial de contacto interior se explica basándose en que el número de electrones libres n_0 por unidad de volumen es diferente en los metales A y B . Sea n_{0A} el número de electrones libres por unidad de volumen del metal A , y n_{0B} el del metal B . Si suponemos que $n_{0A} < n_{0B}$, a través de la superficie de contacto de ambos metales se difunden menos electrones en el metal B procedentes del A , que en el A procedentes del B . Debido a ello, entre los metales A y B surge una diferencia de potencial V_{AB}' . Los correspondientes razonamientos teóricos (véase más abajo en el escrito de menor cuerpo) demuestran que

$$V_{AB}' = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}}, \quad (3)$$

donde k es la constante de Boltzmann, e , la carga del electrón y T la temperatura absoluta de los metales. Sin embargo, los números de electrones n_{0A} y n_{0B} para los diferentes pares de metales se diferencian poco uno de otro; por eso, la diferencia de potencial V_{AB}' generalmente es muy pequeña en comparación con la diferencia de potencial V_{AB} y, prácticamente, la diferencia de potencial de contacto V_{AB} es casi igual a la V_{AB}' , es decir, se expresa aproximadamente por el trabajo de salida según la ecuación (1).

La diferencia de potencial en los extremos de una serie de metales depende solamente de la naturaleza de los metales extremos, y no de la naturaleza de los metales intermedios. Veamos una serie de metales en contacto A, B, C . La diferencia de potencial en los extremos de este circuito abierto será igual a la suma de las diferencias de potencial de contacto de los distintos pares:

$$V_{AC} = V_{AB} + V_{BC} = (V_B - V_A) + (V_C - V_B) = V_C - V_A.$$

Como se ve, V_{AC} viene determinado solamente por los valores de V_A y V_C , es decir, V_{AC} es igual a la diferencia de potencial de contacto que se crearía del contacto directo de los metales A y C sin el metal intermedio B . De esta manera llegamos a la conclusión de que *al formar un circuito cerrado de diferentes metales conectados en serie* (fig. 125), *la suma de diferencias de potencial de contacto de estos metales no crea en el circuito ninguna f.e.m. resultante*. Efectivamente, la f.e.m. \mathcal{E} es la suma algebraica de todos los saltos de potencial que se encuentran al recorrer el circuito cerrado; por lo tanto, al recorrer un circuito cerrado de tres metales diferentes A, B, C ,

obtendremos que

$$\mathcal{E} = V_{AB} + V_{BC} + V_{CA} = (V_B - V_A) + (V_C - V_B) + (V_A - V_C) = 0.$$

Este resultado es justo si todos los contactos del circuito se hallan a la misma temperatura.

Al mismo resultado se puede llegar basándose en los razonamientos generales termodinámicos. Los metales son conductores de primera clase, es decir, conductores en los cuales no se producen ningunas variaciones químicas al pasar por ellos la corriente eléctrica. Por eso, si en un circuito cerrado de conductores de primera clase surgiese una f.e.m. diferente de cero, la corriente eléctrica

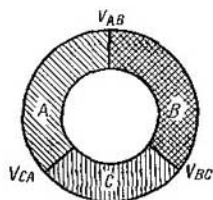


Fig. 125. Circuito cerrado de tres metales.

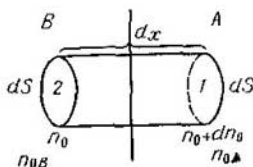


Fig. 126. Cilindro elemental en la zona de transición entre dos metales.

que esta f.e.m. originaria, no acarrearía variación alguna en los propios conductores. Al mismo tiempo, esta corriente desarrollaría cierta potencia que se podría reflejar solamente en el calor transmitido por los cuerpos que lo rodean. Pero este proceso sería un móvil perpetuo de segunda especie, cuya realización es imposible.

Definitivamente llegamos a la conclusión de que la sola existencia de diferencia de potencial de contacto, no puede acarrear la creación de f.e.m. alguna. La fuerza electromotriz puede surgir en un circuito cerrado (si la temperatura de todas las partes del circuito es la misma), solamente si este circuito consta, además de conductores de primera clase, de conductores de segunda clase, es decir, de conductores en los cuales, al pasar la corriente eléctrica, se producen procesos químicos.

Veamos la segunda parte de la diferencia de potencial de contacto relacionada con las distintas cantidades de electrones libres en diferentes metales, utilizando los conceptos de la teoría electrónica clásica. Este análisis se puede hacer debido a que los niveles energéticos de los electrones en el metal están muy próximos unos de otros y no están ocupados por completo.

Supongamos que no hay una línea divisoria neta entre los metales, sino que hay una zona de transición en la cual, el número de electrones por unidad de volumen varía constantemente desde el valor n_{0A} hasta el valor de n_{0B} . Sea un

cilindro, dentro de la zona de transición, de generatrices perpendiculares a la superficie divisoria de los metales en contacto, y de bases paralelas a esta superficie divisoria (fig. 126). Sea dx la longitud del cilindro, y dS la área de la base. Según la hipótesis de Lorentz (compárese con lo dicho en el § 161), los electrones libres forman en el metal un gas electrónico que corresponde a los conceptos fundamentales de la teoría cinética de los gases.

Sea $n_0 + dn_0$ el número de electrones libres por unidad de volumen de la región donde se halla la base 1 del cilindro, y n_0 , el correspondiente a la región donde se halla la base 2 del cilindro. Entonces, la presión del gas electrónico sobre la base 2 será:

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

donde \bar{w} es la energía cinética media de los electrones a la temperatura dada.

Como se ha visto en el § 163, las teorías clásica y cuántica dan distintos valores de la energía cinética media \bar{w} de los electrones a la temperatura dada; pero el valor dado por la teoría clásica nos conduce a una capacidad calorífica inexacta de los metales. No obstante, aquí utilizaremos el valor clásico de $3/2 kT$ como más sencillo, ya que nos vamos a limitar a aclarar los caracteres generales del proceso.

De esta manera, colocando $\bar{w} = 3/2 kT$ en la expresión de la presión del gas electrónico p sobre la base 2 del cilindro tenemos que

$$p = n_0 kT.$$

De la misma manera obtenemos que sobre la base 1 del cilindro, el gas electrónico ejerce una presión de

$$p + dp = (n_0 + dn_0) kT.$$

De aquí que la diferencia de presiones que sufre el cilindro, sea:

$$dp = kT dn_0. \quad (4)$$

Debido a esta diferencia de presiones, los electrones empiezan a desplazarse de la base 1 hacia la base 2 (si dn_0 es valor positivo). Este desplazamiento de electrones acarrea un transporte de cargas y, por consiguiente, la creación de una diferencia de potencial dV entre las bases 2 y 1, que impide el desplazamiento ulterior de electrones. El equilibrio dinámico tendrá lugar cuando la fuerza del campo eléctrico, fuerza de freno, sea igual a la fuerza debida a la diferencia de presiones dp .

El número de electrones del volumen del cilindro que examinamos, es igual a $n_0 dx dS$, de donde la fuerza que actúa de parte del campo sobre todos estos electrones, será

$$dF = E en_0 dx dS,$$

donde E es la intensidad del campo y e la carga de un electrón. Según la fórmula (2a) del § 131, la intensidad del campo E , es igual, numéricamente, a

$$|E| = \frac{dV}{dx}, \text{ de donde } |dF| = en_0 \frac{dV}{dx} dx dS,$$

y, por consiguiente, las condiciones de equilibrio dinámico que se reducen a que $|dF| = dp dS$, nos conducen a la igualdad:

$$en_0 dV = dp,$$

o, si utilizamos la fórmula (4),

$$en_0 dV = kT dn_0.$$

Esta última igualdad se puede escribir así:

$$dV = \frac{kT}{e} \frac{dn_0}{n_0}$$

Para obtener la diferencia total de potencial V_{AB}'' , hay que integrar esta igualdad en los límites comprendidos desde la zona que hay en la región del metal B , donde el número de electrones por unidad de volumen es igual a n_{0B} , hasta la zona de la región del metal A , donde el número de electrones por unidad de volumen es igual a n_{0A} . De esta manera tenemos que:

$$V_{AB}'' = \int_{n_{0B}}^{n_{0A}} \frac{kT}{e} \cdot \frac{dn_0}{n_0} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}},$$

o cual coincide con la fórmula (3) del § 168.

Como se ha indicado, la diferencia de potencial V_{AB}'' es pequeña. Esto es debido a que el número de electrones libres por unidad de volumen, se diferencia muy poco de unos metales a otros; por lo menos se puede suponer que n_{0A}/n_{0B} no es mayor de 3. Esto nos da que el $\ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} \approx 1$ y, por consiguiente, para $T = 300^\circ \text{K}$, tenemos que

$$V_{AB}'' \approx \frac{kT}{e} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{4,8 \cdot 10^{-10}} \text{ unid. CGSE} \approx 0,03V.$$

Este razonamiento clásico de la segunda parte de la diferencia de potencial de contacto, tiene más bien valor ilustrativo y, hablando rigurosamente, lo debe sustituir el razonamiento cuántico; no obstante, el aspecto físico del proceso se revela claramente en este razonamiento clásico, aunque los resultados cuantitativos no son exactos.

§ 169. Pilas. Además de los conductores de primera clase (metales, carbón), en los cuales no se producen ningunas variaciones químicas al pasar por ellos una corriente eléctrica, están los llamados *conductores de segunda clase*, en los cuales se producen variaciones químicas al ser atravesados por una corriente eléctrica. Son conductores de segunda clase las soluciones de sales, ácidos y bases. En los metales, como hemos visto, la corriente eléctrica consiste en un desplazamiento de electrones libres. En los conductores de segunda clase, los portadores de cargas son iones. Las moléculas de las sales, al disolverse las sales, se disocian en iones, es decir, en partes con cargas de signos contrarios. Por ejemplo, al disolver sal común en agua, las moléculas de NaCl se disocian en iones positivos Na^+ y iones negativos Cl^- . El desplazamiento de estos iones bajo la influencia del campo eléctrico exterior, crea una corriente en el conductor de segunda clase. El proceso de disociación de las moléculas de una solución en iones, que se denomina *disociación electrolítica*, y el paso de corriente a través de los conductores de segunda clase,

los examinaremos detenidamente en los párrafos dedicados a la electrólisis. Ahora examinaremos la función que desempeñan los conductores de segunda clase en la creación de la f.e.m.

Como hemos visto, al construir un circuito cerrado de conductores de primera clase, no se produce ninguna f.e.m. Si construimos un circuito cerrado de conductores de primera y de segunda clase, se crea una f. e.m. \neq diferente de cero. Esta combinación de conductores de primera y de segunda clase forma una pila.

En la zona límite entre el metal (conductor de primera clase) y la solución (conductor de segunda clase) se produce un salto de potencial, cuyo continuo restablecimiento se efectúa a costa del trabajo de las fuerzas químicas.

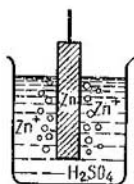


Fig. 127. Paso de los iones de zinc a la solución de ácido sulfúrico.

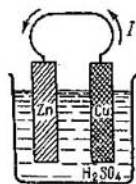


Fig. 128. Pila de una lámina de zinc y otra de cobre sumergidas en una solución de ácido sulfúrico.

Veamos, por ejemplo, una lámina de zinc introducida en una solución acuosa de ácido sulfúrico (fig. 127). El zinc empieza a disolverse; pero los átomos de zinc pasarán a la solución en forma de iones positivos Zn^{+} , y no átomos neutros. Debido a ello, la solución resultará positivamente cargada, y la lámina de zinc, negativamente. En la zona límite entre el zinc y la solución de H_2SO_4 se forma una doble capa eléctrica, donde se crea un campo eléctrico y parte de los iones de zinc empieza a volver a la lámina de zinc. Con ello se establece el equilibrio dinámico.

A una diferencia de potencial completamente determinada entre la solución y el metal (en el caso del zinc puro, es aproximadamente de +0,51 V), las fuerzas eléctricas equilibran a las químicas y cesa la disolución del zinc.

Pero si en la solución de H_2SO_4 se introduce otra lámina de otro metal y se conecta con la primera mediante un hilo conductor, surge una corriente, ya que junto a la segunda lámina se producirá un proceso análogo de paso de iones a la solución: pero la segunda lámina adquirirá otro potencial, diferente del de la primera (fig. 128).

El trabajo de las fuerzas químicas restablecerá continuamente los saltos de potencial junto a las dos láminas. Estos diferentes saltos de potencial mantenidos constantemente por el trabajo de las fuerzas químicas, crean la f.e.m. de la pila.

La combinación del par metal—solución puede ser tal, que los iones positivos de la solución pasen al metal; en este caso el metal se carga positivamente, y la solución, negativamente.

Veamos desde este punto de vista el funcionamiento de la pila Daniell. La pila Daniell, esquemáticamente representada en la fig. 104, consta, como ya se ha indicado, de una lámina de zinc sumergida en una solución de sulfato de zinc ($ZnSO_4$), y de una lámina de cobre sumergida en una solución de sulfato cúprico ($CuSO_4$); las soluciones están separadas por una membrana porosa A. La lámina de zinc se carga negativamente debido a que desprende iones positivos Zn^{+2} que pasan a la solución, y en la zona límite del zinc con la solución se crea un salto de potencial de $+0,51$ V. La lámina de cobre se carga positivamente debido a los iones positivos Cu^{+2} de la solución que se le adhieren. En esta solución las moléculas de $CuSO_4$ se disocian en iones negativos SO_4^{-2} y positivos Cu^{+2} . En la zona límite de la solución con el cobre se crea un salto de potencial de $+0,60$ V.

Por último, al recorrer todo el contorno cerrado, hay que tener en cuenta la diferencia de potencial de contacto entre el cobre y el zinc (que es igual a $+0,006$ V) y la diferencia de potencial en el lugar de contacto de las dos soluciones. Esta última diferencia de potencial depende de la concentración de las soluciones y es de unas milésimas de voltio.

Así tenemos que la f. e. m. de la pila Daniell se compone fundamentalmente de dos saltos de potencial que se crean en las zonas límites de contacto de las láminas con las respectivas soluciones. Como estos saltos de potencial son iguales a $+0,5$ V y $+0,6$ V, la f. e. m. de la pila Daniell será $\mathcal{E} = 1,1$ V. Esta f. e. m. se puede calcular por el calor de las reacciones químicas que se producen en la pila.

Las mediciones termoquímicas nos dan que el proceso de transformación del zinc en vitriolo blanco $ZnSO_4$ (que es lo que ocurre al fin y al cabo en la pila) viene acompañado de un desprendimiento de energía de $1,06 \cdot 10^6$ cal/mol.

El desprendimiento de cobre de la solución de vitriolo azul se produce absorbiendo $0,56 \cdot 10^6$ cal/mol.

Así tenemos que por cada mol de sustancia que reacciona en la pila, se desprende una energía de

$$U = (1,06 - 0,56) \cdot 10^6 \text{ cal/mol} = 5,0 \cdot 10^4 \text{ cal/mol} \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ erg/mol.}$$

Esta energía se invierte en mantener el trabajo de la corriente $A = Q\mathcal{E}$, donde \mathcal{E} es la f. e. m. de la pila, y Q , la cantidad de electricidad transportada. De aquí que

$$Q\mathcal{E} = U \quad \text{ó} \quad \mathcal{E} = \frac{U}{Q}. \quad (1)$$

La cantidad de electricidad Q transportada es fácil de calcular. Cada ion positivo de zinc de la solución, como veremos más adelante, lleva una carga positiva doble, es decir, una carga numéricamente igual a dos veces la carga del electrón $+2e$. De esto se deduce que al disolver un mol de zinc, del electrodo a la solución se transporta una cantidad de electricidad $Q = 2eN$, donde N es el número de Avogadro; entonces, según la (1), tenemos que

$$\mathcal{E} = \frac{U}{Q} = \frac{U}{2eN}.$$

Colocando en lugar de U , e y N sus valores numéricos, hallamos que

$$\mathcal{E} = \frac{2 \cdot 10^{12}}{2.4.8 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23}} \text{ unid. CGSE} \approx 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ unid. CGSE,}$$

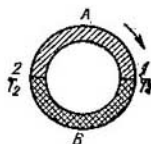
), traduciéndolo a voltios:

$$\mathcal{E} = 3.5 \cdot 10^{-3} \cdot 300 V = 1.05 V,$$

o cual se aproxima al valor de la f.e.m. de la pila Daniell indicado arriba.

En la mayoría de las otras pilas, los procesos químicos tienen un carácter más complicado, y el cálculo de la f.e.m. no se puede realizar tan fácilmente.

§ 170. Fenómenos termoelectríficos. En el § 168 se ha indicado que en un circuito cerrado compuesto de conductores de primera clase, no se crea ninguna f.e.m. Pero esto tiene lugar mientras la temperatura de los contactos entre los distintos conductores sea la misma. Si la temperatura de los contactos es diferente, en el circuito se crea una f.e.m. que ya no es igual a cero (*fuerza termoelectromotriz*). Si se construye un circuito cerrado de dos metales soldados y calentamos una de las soldaduras dejando la otra fría, en el circuito se crea una corriente.



Este efecto se denomina *efecto Seebeck* (*efecto o fenómeno termoelectrífico*).

Fig. 129. En el circuito cerrado de dos metales aparece una f. e. m., si la temperatura de los contactos T_1 y T_2 es diferente.

El surgimiento de la fuerza termoelectromotriz es fácil de explicar basándose en lo dicho en el § 168. Hemos visto que la diferencia de potencial de contacto es debida a dos causas: a la diferencia de los trabajos de salida y a la diferencia del número de electrones libres por unidad de volumen en los distintos metales. Si tenemos en cuenta estas dos causas, la diferencia de potencial de contacto entre los metales A y B, según las fórmulas 2) y (3) del § 168, será:

$$V_{AB} = V_B - V_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}}. \quad (1)$$

Supongamos ahora que en un circuito cerrado compuesto de dos metales A y B (fig. 129), el contacto 1 se mantiene a la temperatura T_1 , y el contacto 2, a la temperatura T_2 . Los trabajos de salida V_A y V_B y los números de electrones libres n_{0A} y n_{0B} los consideraremos que no dependen de la temperatura. La f.e.m. total \mathcal{E} es igual a la suma de todos los saltos de potencial que encontremos al recorrer el circuito cerrado en una dirección determinada (por ejemplo, en la dirección indicada por la flecha en la fig. 129). Entonces, según la (1):

$$\mathcal{E} = V_{AB} + V_{BA} = V_B - V_A + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} + V_A - V_B + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_{0B}}{n_{0A}},$$

de donde

$$\mathcal{E} = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}}. \quad (2)$$

La fórmula (2) demuestra que a diferentes temperaturas de las soldaduras surge una fuerza termoelectromotriz \mathcal{E} directamente proporcional a la diferencia de temperaturas de las soldaduras $T_1 - T_2$. La fórmula (2) no tiene en cuenta la posible dependencia entre la concentración de electrones n_{0A} y n_{0B} y la temperatura.

La magnitud de la fuerza termoelectromotriz, según la teoría, es de varias cienmilésimas de voltio por grado. Por ejemplo, en el caso de un circuito compuesto de constantán y hierro, a una diferencia de temperaturas de las soldaduras de 1°C surge una f.e.m. de $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ V}$. Esta f.e.m. aumenta, con bastante exactitud, directamente proporcional a la diferencia de temperaturas de las soldaduras. No obstante se observan casos cuando la dependencia de la fuerza termoelectromotriz respecto a la diferencia de temperaturas es de carácter más complicado. Por ejemplo, el par zinc—plata, en el intervalo de diferencia de temperaturas comprendido entre 0° y 100°C nos da $+0,5 \mu\text{V/grado}$, y en el intervalo de diferencia de temperaturas comprendido entre 300 y 400°C , nos da $+4,6 \mu\text{V/grado}$. Puede ocurrir también un cambio de signo de la f.e.m.: en el par tungsteno—molibdeno, a pequeñas diferencias de temperaturas, la corriente fluye a través de la soldadura caliente del molibdeno al tungsteno, y a grandes diferencias de temperaturas, fluye del tungsteno al molibdeno. Este carácter de dependencia de la fuerza termoelectromotriz respecto a la diferencia de temperaturas se explica, en parte, porque con la temperatura varía la relación del número de electrones por unidad de volumen. No obstante, una teoría completa de los fenómenos termoelectrónicos se puede dar solamente basándose en la mecánica cuántica.

Los fenómenos termoelectrónicos, en la actualidad se utilizan ampliamente, tauto para medir elevadas temperaturas, como para revelar pequeñas variaciones de la misma. Para medir elevadas temperaturas se utilizan los llamados *pares termoelectrónicos* (*termopares*) o elementos termoelectrónicos, que son dos alambres de determinados metales de fuerza termoelectromotriz conocida de antemano. Los alambres se sueldan en los lugares de contacto. Un contacto (el *b* en la fig. 130), se coloca en un medio de temperatura determinada T_0 , por ejemplo, en un recipiente con hielo en fusión, el otro (el *a* en la fig. 130), allí donde se quiera medir la temperatura T . La f.e.m. que surge en el circuito, se mide con el voltímetro V . Según la f.e.m. medida, se determina la diferencia de temperaturas $T - T_0$. Como la temperatura T_0 es conocida, la diferencia nos dará directamente el valor de T . En los pares termoelectrónicos construidos de

determinados metales, el voltímetro V se calibra directamente en grados. Para medir temperaturas no muy elevadas, se utilizan pares termoelectrónicos formados de constantán y cobre, y de constantán y hierro; para medir temperaturas elevadas en los hornos de los laboratorios y de las fábricas (hasta temperaturas de 1700°C), se utilizan pares termoelectrónicos en los cuales un conductor es de platino puro, y el otro, de una aleación de platino con 10% de rodio.

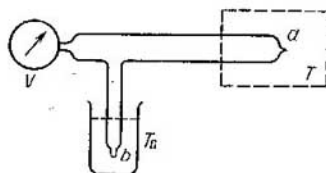


Fig. 130. Esquema de medición de la temperatura con ayuda de un par termoelectrónico.

En la tabla V se dan las fuerzas termoelectromotrices que surgen en los tres pares termoelectrónicos dados a distintas diferencias de temperaturas de los contactos.

El efecto Seebeck se puede utilizar también para acusar pequeñas variaciones de temperatura, por ejemplo, para acusar la variación de temperatura producida por la absorción de un flujo luminoso. Este

Tabla V

Fuerzas termoelectromotrices siendo de 0°C la temperatura de la soldadura fría

$T - T_0$, en $^{\circ}\text{C}$	Fuerza termoelectromotriz (en mV)		
	Pt — Pt + +10% Rh	constantán—hierro	constantán—cobre
1	0,00	0,00	0,00
100	0,64	5,2	4,3
200	1,42	10,5	9,3
300	2,29	15,8	14,9
500	4,17	26,6	—
800	7,31	43,4	—
1 000	9,56	—	—
1 500	15,45	—	—
1 700	17,81	—	—

efecto se puede reforzar utilizando varios pares termoeléctricos conectados en serie, calentando, por ejemplo, todas las soldaduras pares y enfriando las impares. Esta clase de agrupación de pares termoeléctricos se llama *pila termoeléctrica* o *termo-pila*. La pila termoeléctrica representada en la fig. 131, consta de una serie de cintas muy finas de hoja de constantán y de manganina (de unos 0,005 mm de espesor).

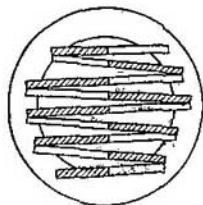


Fig. 131. Pila termoeléctrica o termopila.

Las soldaduras del medio, ennegrecidas, se someten a la acción de la irradiación, las laterales se engastan en una pieza maciza de cobre, con lo cual la temperatura permanece constante. En una pila termoeléctrica de éstas, la f.e.m. de un microvoltio corresponde a 20 erg/seg de potencia de radiación absorbida. Un mayor aumento de sensibilidad y constancia de las indicaciones se puede conseguir utilizando *termoelementos al vacío*, que están formados de un par termoeléctrico de finas hojas de constantán y manganina fijas entre dos barras macizas de cobre *A* y *B* (fig. 132) en el interior de un recipiente en que se ha hecho el vacío.

Al colocar el par termoeléctrico en el vacío, disminuye la pérdida de calor, lo cual acarrea un mayor calentamiento de la soldadura siendo la misma la absorción de rayos irradiados, con lo cual la sensibilidad del par termoeléctrico aumenta hasta 100 veces. En los mejores modelos de estos instrumentos, la f.e.m. de un microvoltio corresponde a una potencia de radiación de 0,5 erg/seg.

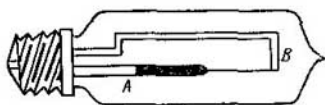


Fig. 132. Termoelemento al vacío.

Un gran número de pares termoeléctricos conectados puede formar una batería capaz de crear una diferencia de potencial de varios voltios y corrientes de varios amperios de intensidad. Sin embargo, el rendimiento de una *batería termoeléctrica* de esta clase no es elevado. La batería termoeléctrica, al suministrar corriente eléctrica a costa del calor absorbido, debe satisfacer el segundo principio de termodinámica. Por consiguiente, su rendimiento η' no puede ser superior al rendimiento η de la máquina térmica ideal:

$$\eta = \frac{T - T_0}{T},$$

donde T es la temperatura de la soldadura caliente, y T_0 , la de la soldadura fría.

De esta manera, para que la acción de la batería termoeléctrica sea rentable, hay que calentar mucho unas soldaduras, dejando las otras frías. Pero con ello son inevitables grandes pérdidas y prácticamente, los valores del rendimiento η que se logran, son muy inferiores a los teóricos.

En cierto sentido, el fenómeno termoeléctrico inverso es el efecto Peltier. Consiste en que al pasar una corriente por la soldadura de dos metales diferentes, en la soldadura se desprende o absorbe una cantidad complementaria de calor; además del calor correspondiente según la ley de Joule-Lenz. Si en determinada

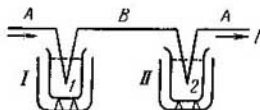


Fig. 133. Esquema del experimento para observar el efecto Peltier.

dirección de la corriente se desprende calor en la soldadura, en el sentido contrario de la corriente se absorberá calor en la misma soldadura. Para observar este fenómeno se puede utilizar el siguiente esquema: en dos calorímetros se introducen las soldaduras 1 y 2 de tres conductores conectados en serie: conductor A, conductor B y de nuevo el conductor A (fig. 133). Al fluir la corriente en el sentido que indica la flecha, en la soldadura 1 la corriente fluye del metal A al B, y en la soldadura 2, del B al A. En este caso, si en la soldadura 1 se desprende calor, en la 2 se absorbe. Si en ambos calorímetros I y II se introducen partes iguales del circuito, los calores Q desprendidos por el efecto de Joule-Lenz, serán del mismo signo, mientras que los desarrollados según el efecto de Peltier q tendrán diferente signo.

Así, en el calorímetro I, en determinado tiempo, se desprende cierta cantidad de calor

$$Q_1 = Q + q,$$

en el calorímetro II, en el mismo tiempo, se desprende

$$Q_2 = Q - q.$$

De donde

$$Q_1 - Q_2 = 2q \quad \text{ó} \quad q = \frac{Q_1 - Q_2}{2},$$

es decir, las mediciones de los calorímetros permiten hallar directamente el calor q . Este calor q es proporcional a la intensidad de la corriente que pasa por la soldadura y al tiempo que fluye la corriente.

El efecto Peltier se explica por haber una diferencia de potencial de contacto. Si el campo eléctrico creado en la soldadura por la diferencia de potencial de contacto, acelera los electrones, en la soldadura se desprende una cantidad de calor complementario; si el campo eléctrico frena a los electrones, se absorbe calor.

Existe otro fenómeno termoelectrico mas, enunciado por Thomson basándose en sus cálculos teóricos, que consiste en que en un *conductor homogéneo*, si en él hay diferencia de temperaturas, debe crearse una f.e.m. Como resultado de esta f.e.m. se observa un efecto análogo al de Peltier: al fluir una corriente por un conductor de éstos calentado irregularmente, en el conductor se desprende o se absorbe una cantidad de calor complementaria, además de la cantidad de calor debida a la ley de Joule — Lenz. En la porción del conductor donde la corriente de electrones coincide con la dirección del flujo térmico, se desprende una cantidad complementaria de calor. En la porción del conductor donde el sentido de la corriente de electrones es contrario al del flujo térmico, se absorbe calor.

El efecto Thomson se puede observar de la siguiente manera: dos barras iguales, *AB* y *CD*, se unen con un conductor como se indica en la fig. 134. Los extremos *A* y *C* se mantienen a una temperatura T_1 mayor que la temperatura

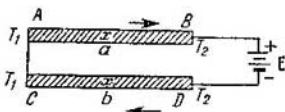


Fig. 134. Método de revelación del efecto Thomson.

T_2 a que se mantienen los extremos *B* y *D*. Si se conectan las barras al circuito de una batería *E*, como se indica en la fig. 134, la corriente de electrones, cuyo sentido indican las flechas, fluirán en la barra *AB* en el sentido de disminución de la temperatura, y en la barra *CD*, en el de aumento de la temperatura. Antes de conectar la corriente eléctrica, los puntos simétricos *a* y *b* de las barras tienen la misma temperatura. Después de conectar la corriente, debido al efecto Thomson, el punto *a* se calentará más que el *b*, ya que en la barra *AB* la corriente electrónica coincide, según el sentido, con el flujo térmico, mientras que en la barra *CD*, son de sentido opuesto.

Hay que observar que todas las explicaciones aducidas de los fenómenos termoelectricos basadas en el concepto del "gas" de electrones que toman parte en el movimiento térmico, tienen carácter cualitativo solamente. En lo que respecta a la cantidad, los resultados de la teoría no concuerdan bien con los datos que nos dan los experimentos. La causa de estas divergencias está en que los conceptos clásicos no sirven para explicar el comportamiento de los electrones en los metales. Un concepto justo de ello se saca solamente basándose en la mecánica cuántica (véase el § 163).

§ 171. Semiconductores. Los fenómenos analizados se refieren a los metales conductores, cuya conductibilidad eléctrica se debe a la existencia de electrones libres. En la actualidad, en la física tienen gran importancia los semiconductores. Como se ha dicho más arriba (véase el § 154), los semiconductores se distinguen de los metales por su pequeña conductibilidad eléctrica que, a diferencia de la conductibilidad eléctrica de los conductores, aumenta con la temperatura según la ley

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{b}{T}},$$

donde T es la temperatura absoluta, y b una constante diferente para cada semiconductor.

Como regla general, la conductibilidad eléctrica de los semiconductores aumenta rápidamente con la temperatura, disminuyendo respectivamente la resistividad ρ . Así, por ejemplo, en el silicio (Si) puro, que es un típico semiconductor, a la temperatura de 20°C la resistividad es $\rho = 6 \cdot 10^4 \Omega\text{-cm}$, y a la temperatura de 700°C , es de $\rho \approx 0,1 \Omega\text{-cm}$, es decir, de unas centenas de millares menor.

A temperaturas muy bajas, los semiconductores se convierten en aisladores.

El aumento de la conductibilidad con la temperatura es debido a que el movimiento térmico crea, en los semiconductores, a los portadores de la corriente. El aumento de la conductibilidad eléctrica de los semiconductores puede ser también debido a la iluminación o a otras acciones relacionadas con la transmisión de energía. La importancia particular de los semiconductores es debida a una serie de propiedades de los mismos. Resulta que en un circuito compuesto de dos semiconductores, se puede obtener una fuerza termoeléctromotriz mucho mayor que en el par termoeléctrico de dos conductores. Designando la temperatura de los dos contactos por T_1 y T_2 respectivamente, obtenemos, en un circuito de dos semiconductores, una f.e.m. que es proporcional a la diferencia de las temperaturas de los contactos:

$$\mathcal{E} = \alpha (T_1 - T_2),$$

donde α alcanza valores del orden de $1,5 \cdot 10^{-3}$ V/grado, mientras que en los metales esta magnitud es del orden de 10^{-5} V/grado.

Unas condiciones especiales se crean en los lugares de contacto de dos semiconductores o de un semiconductor con un metal. La resistencia en el lugar de contacto puede depender en alto grado de la dirección de la corriente: en una dirección de la corriente, la resistencia es pequeña, mientras que en otra dirección, es grande. Esta circunstancia se utiliza en los llamados *rectificadores secos* (véase el § 237).

Bajo la acción de una radiación luminosa, como se ha dicho, la conductibilidad de los semiconductores también aumenta. Esto se utiliza para medir el flujo luminoso (véase el t. III).

Las propiedades de los semiconductores solamente se pueden explicar basándose en la teoría cuántica de los sólidos. En el § 163 se ha dicho que en los conductores metálicos, los electrones se distribuyen según numerosos niveles energéticos muy próximos unos de otros. Cada nivel energético contiene dos electrones. En el conductor, los electrones ocupan los niveles inferiores, mientras que los superiores están libres. Esto significa que influidos por un campo eléctrico exterior, los electrones pueden pasar a los

niveles libres más elevados, es decir, variar su energía total y, en particular, la cinética. En otras palabras, los electrones, bajo la acción de un campo exterior, pueden variar la velocidad. Como los niveles energéticos se hallan muy cerca uno de otro, la variación de energía

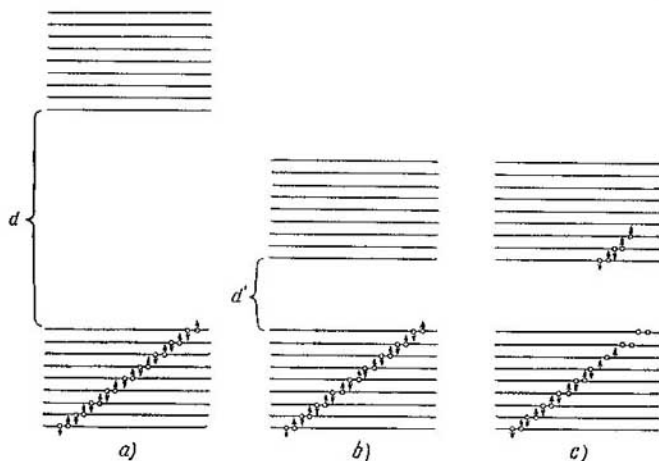


Fig. 135. Bandas permitidas de energía de los electrones en el cristal: a) dieléctrico, b) semiconductor y c) semiconductor con «huecos».

prácticamente se efectúa sin interrupción, lo cual explica el que la teoría electrónica clásica pudiese interpretar satisfactoriamente considerable número de hechos relacionados con la conductibilidad eléctrica de los metales.

Un estudio más profundo de los cuerpos cristalinos nos demuestra que en los cristales se forman grupos o, como se ha establecido denominar, bandas permitidas de energía separadas entre sí por amplias regiones denominadas bandas prohibidas de energía.

La diferente disposición relativa de las bandas permitidas de energía explica la diferencia de las propiedades de los dieléctricos, conductores y semiconductores. Sean dos bandas de energía, en un cristal, separadas por una amplia región, y el número de subniveles de la banda inferior es igual exactamente a la mitad del número de electrones libres. En este caso, toda la banda inferior estará llena de electrones, mientras que en la superior no hay electrones. Este caso viene representado en la fig. 135, a, donde los electrones son los

puntos con flechas. Un campo eléctrico exterior (si no es muy intenso) no puede desplazar los electrones de la banda inferior a la superior, ya que las bandas están separadas por una región bastante amplia. Por eso, un campo exterior no puede, en general, variar el estado de movimiento de los electrones, es decir, comunicarles una velocidad complementaria. En un cristal de éstos, no surge corriente eléctrica al ponerse bajo la acción de un campo exterior: este cristal se denomina dieléctrico (aislador). Si la banda inferior no está toda llena de electrones, incluso un débil campo exterior puede desplazar electrones a los próximos niveles energéticos libres, es decir, comunicarles cierto movimiento. Un cristal de esta clase (metal) será conductor.

De lo dicho se ve que las teorías cuántica y clásica explican de distinta manera la diferencia entre dieléctricos y metales. Desde el punto de vista clásico, todos los electrones del dieléctrico se mantienen fijamente alrededor de sus átomos, mientras que en los metales hay electrones libres cuyo movimiento de traslación bajo la influencia de un campo exterior, crea la corriente eléctrica. Desde el punto de vista cuántico, tanto en los dieléctricos como en los metales hay electrones "libres", es decir, no vinculados a determinados átomos *). Los dieléctricos y los metales se diferencian en la disposición relativa de las bandas de energía permitidas y en el grado en que están llenas.

La teoría de las bandas no sólo vence las dificultades con que tropezaba la teoría clásica en su intento de explicar la conductibilidad de los metales, sino que explica las propiedades de los semiconductores. El semiconductor se caracteriza por que, lo mismo que en el dieléctrico, la banda inferior está toda llena de electrones (fig. 135,b), pero la distancia d' entre las bandas no es grande. A temperaturas bastante elevadas, parte de los electrones de la banda inferior pasa a la superior (los lugares liberados de esta banda, "huecos", "agujeros", vienen indicados con circulitos, véase la fig. 135,c). Como en la banda superior quedan aún muchos lugares vacantes, los electrones pueden cambiar el estado de su movimiento, es decir, adquirir velocidad influidos por un campo exterior y, por consiguiente, crear la conductibilidad. Por esto, la banda superior de los niveles energéticos del semiconductor se denomina *banda de conducción*. El número de electrones n' que pasa a la banda de conducción es

$$n' = ae^{-\frac{b}{2kT}},$$

*) Sin embargo, hay diferencia entre los electrones "libres" en el cristal y los electrones verdaderamente libres sobre los cuales no actúa ninguna fuerza. La teoría demuestra que esta diferencia se reduce a que el electrón del cristal, al parecer, posee una masa diferente de la del electrón verdaderamente libre. Y se denomina masa "efectiva".

donde a y b son constantes. En correspondencia con ello, la dependencia de la conductibilidad eléctrica respecto a la temperatura será:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{b}{2kT}}$$

La conductibilidad eléctrica de los semiconductores tiene otra particularidad. El paso de electrones de la banda inferior llena a la superior, deja en la inferior puestos libres, "huecos". Esto permite a los electrones de la banda inferior tomar parte también en el proceso de conductibilidad eléctrica. Al desplazarse los electrones solicitados por un campo exterior, el "hueco" se desplazará en dirección contraria a la de los electrones. Está claro que el desplazamiento de esta clase de "huecos" equivale al desplazamiento de una carga positiva.

El esquema estudiado de las bandas de energía corresponde a sustancias muy puras. Si hay impurezas, pueden surgir niveles complementarios de energía de carácter local. Los electrones que se hallan en estos niveles, no toman parte en la conductibilidad eléctrica, pero al aceptar o al donar electrones de estos niveles a otras bandas conduce al surgimiento de electrones de conducción, o de "huecos". La impureza que origina electrones de conducción se denomina *donadora* (*dadora*) (por ejemplo, arsénico en un cristal de silicio), y la impureza que origina "huecos", se denomina *aceptadora* (*aceptora*) (por ejemplo, boro en un cristal de silicio). Los portadores electrizados (portadores de carga) que en el semiconductor dado están en mayoría, se denominan *portadores mayoritarios*, y los que están en minoría, *portadores minoritarios*. Si los portadores mayoritarios son los electrones, los semiconductores se denominan *semiconductores por exceso* o *semiconductores tipo n*, y si los portadores mayoritarios son los "huecos", se denominan *semiconductores por defecto* o *semiconductores tipo p*. Si el número de electrones y de "huecos" es del mismo orden, el semiconductor se denomina mixto (y la conductibilidad eléctrica, mixta).

La cuestión de si el mecanismo de la conductibilidad del semiconductor es por exceso (por electrones) o por defecto (por huecos), se puede resolver según el signo que nos dé el efecto Hall (véase el § 217).

Hay que tener en cuenta que cuando la conductibilidad eléctrica del semiconductor es debida al desplazamiento de "huecos", en realidad lo que pasa es que se mueven los electrones. El caso es que cuando los electrones llenan casi por completo la banda, su movimiento en una dirección equivale al desplazamiento de los lugares vacíos, "huecos", en sentido contrario. No obstante, el resultado del movimiento de los electrones en una banda con muchos lugares vacantes, y en una banda con casi todos los lugares ocupados, a veces

resulta distinto y en estos dos casos, como se ha indicado, el efecto Hall tiene diferente signo. Por eso se debe distinguir la conductibilidad por exceso y la conductibilidad por defecto. La existencia de estas dos clases de conductibilidad explica el surgimiento de la "capa de barrera" ("capa de detención") en la zona fronteriza de dos semiconductores, lo cual conduce a la rectificación en el lugar de contacto de dos semiconductores o de un semiconductor y un metal.

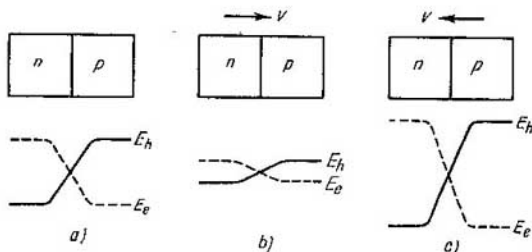


Fig. 136. Variación de la energía potencial en la superficie límite de los semiconductores por exceso (tipo *n*) y por defecto (tipo *p*) cuando hay un campo exterior.

La energía potencial de los dos portadores electrizados (electrones y "huecos") es distinta en los semiconductores en contacto, de resultas de lo cual en la zona fronteriza se crea un salto de potencial (véase la fig. 136). Los electrones y los "huecos" se difunden a través de la línea divisoria de ambos semiconductores (compárese con lo dicho en el § 168 sobre la difusión de electrones a través de la línea divisoria de dos metales en contacto).

Si no hay ningún campo eléctrico exterior (fig. 136, *a*), el número de cargas transportadas en ambos sentidos es el mismo y la corriente total es igual a cero. Si hay un campo exterior, la energía de los electrones de los dos semiconductores varía. Si el aumento de potencial va del semiconductor tipo *n* al semiconductor tipo *p*, la energía de los electrones del semiconductor tipo *n* aumenta, y la del tipo *p* disminuye. Con ello disminuye la magnitud del salto de potencial en la zona fronteriza de los dos semiconductores (fig. 136, *b*), los electrones pueden pasar fácilmente de un semiconductor a otro, y a través del contacto fluye una corriente cuya intensidad aumenta rápidamente con el aumento de la diferencia de potencial. Y viceversa, si el aumento de potencial va del semiconductor tipo *p* al semiconductor tipo *n*, el salto de potencial en la zona fronteriza

de los dos semiconductores aumenta (fig. 136,c) y se crea una capa de barrera. Ahora los electrones, si es que la diferencia de potencial no es muy elevada, no pueden pasar a través del contacto, y la intensidad de la corriente que pasa de un semiconductor a otro es muy pequeña.

Está claro que para los portadores minoritarios, las condiciones de paso a través de la zona fronteriza de los semiconductores serán completamente opuestas a las de los portadores mayoritarios. No obstante, debido a la pequeña cantidad de portadores minoritarios, la corriente creada por ellos es muy pequeña y no desempeña ninguna función notable en el paso de la corriente total por el contacto.

Una capa de barrera análoga puede surgir en la superficie límite de un semiconductor con un metal.

En la Unión Soviética, A. Yoffe y sus asistentes han realizado un amplio estudio de las propiedades de los semiconductores. La explicación de la acción rectificadora en la zona fronteriza de dos semiconductores, la dieron al mismo tiempo e independientemente B. Davidov, Schottky y Mott.

§ 172. Emisión de electrones por conductores incandescentes.

En los párrafos anteriores se ha demostrado que para arrancarle electrones a un metal hay que realizar un trabajo de salida $A = eV_A$. A la temperatura ordinaria, una parte insignificante de electrones del metal posee la suficiente energía cinética para realizar el trabajo de salida A y salirse del metal. Con la elevación de la temperatura, el número de electrones veloces aumenta y, gracias a ello, debe aumentar el número de electrones que salen del metal. Este proceso es análogo al de evaporación de moléculas de un líquido que se calienta. Si la temperatura es bastante elevada, se hace sensible la emisión de electrones del metal. Este fenómeno se denomina *emisión termoiónica* o *emisión termoelectrónica*.

Examinemos este fenómeno desde el punto de vista de la clásica teoría electrónica. Sea eV_A el trabajo de salida de un electrón de un metal dado. En este caso, el metal lo podrán abandonar solamente los electrones cuya energía cinética $\frac{1}{2}mv^2$ no sea menor que el trabajo de salida eV_A , es decir, no sea menor que una magnitud $mv_k^2/2$ que satisfaga la condición:

$$\frac{1}{2}mv_k^2 = eV_A. \quad (1)$$

Para valorar la energía $mv_k^2/2$ comparémosla con la energía *media* del movimiento térmico de los átomos (o de las moléculas) que, según la teoría clásica, es igual a $\frac{3}{2}kT$, donde k es la constante de

Boltzmann. Igualando esta energía con el trabajo de salida eV_A , hallaremos la temperatura T_k a que la energía media de la partícula es igual al trabajo de salida:

$$\frac{3}{2} kT_k = eV_A, \text{ de donde } T_k = \frac{2eV_A}{3k}. \quad (2)$$

Para los diferentes metales, el trabajo de salida oscila dentro de los límites desde 1 hasta 4,5 eV. Si $V_A = 2V$, es decir, $\frac{2}{300}$ unid. CGSE de potencial, obtenemos que:

$$T_k = \frac{2 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 2}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \approx 15\,000^\circ \text{ K},$$

es decir, la energía de electrones necesaria para poder desprenderse del metal debe ser relativamente muy grande y corresponder a la energía *media* del movimiento térmico de los átomos a temperaturas de decenas de millares de grados. En realidad, los electrones empiezan a desprenderse en cantidades perceptibles a temperaturas de unos 1 000—3 000° K, es decir, a temperaturas mucho más bajas.

Esto se explica porque los electrones ocupan lugares determinados según la energía que poseen. Gracias a ello, una parte de electrones posee una energía notablemente *mayor que la media*. A costa de estos electrones empieza la emisión.

Si se aceleran los electrones emitidos por un metal incandescente con un campo eléctrico exterior, los electrones crean una corriente. Esta corriente electrónica (termoiónica) se puede obtener en el vacío, donde los choques con las moléculas o los átomos no impiden el movimiento de los electrones. Por la intensidad de la corriente electrónica se puede apreciar el número de electrones emitidos por el metal incandescente.

El fenómeno de emisión termoiónica es cómodo estudiarlo con ayuda de una *válvula (lámpara o tubo) de dos electrodos* (diodo), que es una ampolla donde se ha practicado un vacío elevado, con dos electrodos: el electrodo *K* es un filamento (fig. 137) y el electrodo *A* es un disco o una placa. El electrodo *K* se denomina *cátodo* y se une al polo negativo de una batería *B*, y el electrodo *A*, denominado *ánodo*, se une al polo positivo de la misma batería. El cátodo *K* se puede calentar con ayuda de una batería complementaria *B'*. El campo electrostático que se crea entre el cátodo *K* y el ánodo *A*, acelera los electrones que salen despedidos del cátodo *K* al calentarlo, con lo cual, el flujo de electrones que pasan a través del vacío entre *K* y *A*, cierra el circuito *KAGBK*. La intensidad de la corriente creada en el circuito la mide el instrumento *G*. El voltímetro *V* permite medir la diferencia de potencial entre el cátodo *K* y el ánodo *A*. La experiencia enseña que la intensidad de la corriente que pasa por la

válvula (llamada *corriente anódica* o de *placa*), depende de la temperatura del cátodo y de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ entre el cátodo y el ánodo. A una temperatura constante del cátodo, la intensidad de la corriente anódica I_A aumenta con el aumento de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ entre los electrodos. Sin embargo, la dependencia que hay entre la intensidad de la corriente I_A y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ no viene expresada por una ley análoga a la de Ohm, según la cual I es proporcional a la diferencia

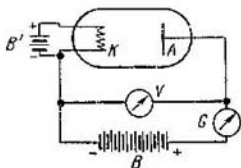


Fig. 137. Observación de la emisión termoelectrónica con ayuda de un tubo catódico.

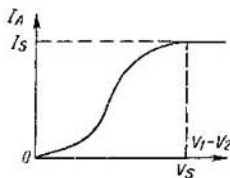


Fig. 138. Dependencia entre la corriente anódica I_A y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ entre el cátodo y el ánodo.

de potencial; esta dependencia es de carácter más complejo y gráficamente viene representada en la fig. 138. Al principio, la intensidad de la corriente aumenta poco con el aumento de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$, después, este aumento es mayor, y por último, otra vez es pequeño. A partir de determinado valor de $V_1 - V_2 = V_S$ deja de aumentar la intensidad de la corriente, es decir, la corriente alcanza su valor máximo, *corriente de saturación*.

Cualitativamente, este carácter de dependencia de la corriente anódica respecto a la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ se explica de la siguiente manera. Si $V_1 - V_2 = 0$, la intensidad de la corriente, a una distancia bastante grande de los electrodos, también es igual a cero *). Esto es debido a que los electrones desprendidos del cátodo forman cerca de éste una nube de electrones (carga de espacio) que crea un campo que frenará los electrones que sigan desprendiéndose, con lo cual cesará la emisión de los mismos, y la misma cantidad de electrones que se desprendan del metal, retornará al mismo repelida por el campo de la carga del espacio, que es de acción inversa. Si entre los electrodos se crea un campo que acelere los electrones, la carga del espacio se disipa y entre el cátodo y el ánodo se crea una corriente. La intensidad de esta corriente I_A aumenta con el aumento de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$. El cálculo teórico (véase el

*) Si los electrodos están cerca, incluso cuando $V_1 - V_2 = 0$ fluirá una insignificante corriente.

§ 186) demuestra que la intensidad de la corriente I_A es proporcional a $(V_1 - V_2)^{3/2}$;

$$I_A = \alpha (V_1 - V_2)^{3/2}. \quad (3)$$

Esta fórmula se denomina fórmula de Boguslavski—Langmuir (ley de Child—Langmuir). Aquí α es un coeficiente que depende de la forma y disposición de los electrodos. Así tenemos que la intensidad de la corriente I_A aumenta con *más rapidez* que en razón directa de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$. No obstante, con el aumento ulterior de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$, el aumento de la intensidad de la corriente empieza a decrecer, ya que el número total de electrones emitidos por el cátodo K a la temperatura dada es limitado. Cuando la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ alcanza el valor de V_s , suficiente para absorber todos los electrones emitidos por el cátodo, cesa de crecer la corriente. La corriente obtenida en este caso se denomina *corriente de saturación*, I_s , a que corresponde la parte horizontal del gráfico de la fig. 138.

Basándose en lo dicho se puede considerar que la intensidad de la corriente de saturación I_s numéricamente es igual a la carga de todos los electrones emitidos en la unidad de tiempo por el cátodo dado a la temperatura dada.

Por consiguiente, si llamamos n al número de electrones emitidos por el cátodo en la unidad de tiempo, tendremos

$$I_s = ne,$$

donde e es la carga del electrón. De aquí que

$$n = \frac{I_s}{e}. \quad (4)$$

Los experimentos enseñan que la intensidad de la corriente de saturación aumenta con gran rapidez al aumentar la temperatura del cátodo. El carácter de dependencia de la intensidad de la corriente de saturación en función de la temperatura del metal emisor viene representado gráficamente en la fig. 139.

Según la fórmula (4), la corriente de saturación I_s determina el número de electrones que se desprenden del metal incandescente. Si en lugar de la corriente total I_s se toma la densidad de la corriente i_s , es decir, la corriente por unidad de superficie del metal emisor, esta i_s determinará el número de electrones n emitidos por unidad de superficie del metal dado a la temperatura T .

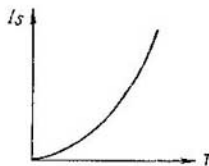


Fig. 139. Dependencia entre la corriente de saturación I_s y la temperatura T del cátodo.

La teoría cuántica permite calcular el valor de la densidad de la corriente de saturación i_s . Estos cálculos (véase el escrito de cuerpo pequeño) nos dan:

$$i_s = BT^2 \cdot e^{-\frac{eV_A}{kT}}, \quad (5)$$

donde T es la temperatura absoluta del metal, eV_A , el trabajo de salida, k , la constante de Boltzmann, y B , una constante que, en general, es distinta para diferentes metales.

Tabla VI
Constante de emisión B y trabajo de salida eV_A

Superficie emisora	B en A/cm ² grad ²	eV_A en eV
Pt	32	5,3
W	60	4,5
Mo	55	4,2
Th	70	3,4
W+Cs	3,2	1,36
W+Ba	1,5	1,56
W+Th	3,0	2,63
Oxido bórico	1,18	1,84

La ecuación (5) señala la gran rapidez de aumento de la densidad de la corriente de saturación i_s con la temperatura. En general,

la ley de este aumento la determina el factor exponencial $e^{-\frac{eV_A}{kT}}$. El valor teórico de la constante B para una superficie bastante limpia de metal es igual a 120 A/cm².grad². En realidad, B varía para diferentes metales en unos límites bastante amplios, además, hay que tener en cuenta que el valor de B depende en alto grado del estado de la superficie del metal, y sobre todo del grado de su nitidez. Lo mismo ocurre, como ya se ha indicado, con el trabajo de salida eV_A . Una delgada capa de metales absorbidos, Cs, Ba, Th, óxidos de bario y otros, es capaz de disminuir en alto grado el trabajo de salida. Esto se aprovecha para obtener corrientes importantes a temperaturas del cátodo relativamente pequeñas.

En la tabla VI se dan los valores de la constante B y del trabajo de salida eV_A para distintos metales puros y para el tungsteno cubierto con una capa delgada de otra sustancia.

Como el trabajo de salida eV_A entra como exponente en la fórmula (5), y la magnitud B es un factor de la misma, el trabajo de

salida eV_A desempeñará la función principal en la creación de grandes corrientes de saturación. Por eso, es muy rentable, como se ha indicado, cubrir la superficie de tungsteno con *Cs*, *Ba*, etc., a pesar de los pequeños valores de la constante de emisión B .

Para tener una idea más exacta de la importancia de los diferentes factores de la fórmula (5), veamos los siguientes ejemplos numéricos.

Para una superficie limpia de tungsteno, según los datos de la tabla VI, el trabajo de salida $eV_A = 4,5$ eV y la constante de emisión $B = 60$ A/cm².grad². De aquí que la densidad de la corriente de saturación i_s a la temperatura $T = 1\ 000^\circ$ K sea

$$i_s = 60 \cdot 1\ 000^2 \cdot e^{-\frac{4,5 \cdot 10^{-19} \cdot 4,5}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1\ 000 \cdot 300}} \text{ A/cm}^2 \approx 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ A/cm}^2.$$

La misma superficie de tungsteno a la temperatura $T \approx 3\ 000^\circ$ K da

$$i_s = 60 \cdot 3\ 000^2 \cdot e^{-\frac{4,5 \cdot 10^{-19} \cdot 4,5}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 3\ 000 \cdot 300}} \text{ A/cm}^2 = 11 \text{ A/cm}^2.$$

Como se ve, una elevación de la temperatura T desde $1\ 000^\circ$ K hasta $3\ 000^\circ$ K acarrea un aumento de la corriente de saturación de casi 10^{16} veces.

Para una superficie de tungsteno cubierta de cesio tenemos que $eV_A = 1,36$ eV y $B = 3,2$ A/cm².grad², de donde a la temperatura de $1\ 000^\circ$ K obtenemos una corriente de saturación

$$i_s = 3,2 \cdot 1\ 000^2 \cdot e^{-\frac{4,5 \cdot 10^{-19} \cdot 1,36}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1\ 000 \cdot 300}} \text{ A/cm}^2 \approx 0,46 \text{ A/cm}^2.$$

Así tenemos que recubriendo la superficie del tungsteno con cesio, a la temperatura de caldeo $T = 1\ 000^\circ$ K, se obtiene una corriente de saturación aproximadamente de $3 \cdot 10^{14}$ veces mayor que del tungsteno puro a la misma temperatura.

Midiendo la corriente de saturación I_s podremos hallar el trabajo de salida eV_A . Efectivamente, tomando los logaritmos de los miembros de la (5), obtenemos

$$\ln i_s = \ln B + 2 \ln T - \frac{eV_A}{kT}.$$

La suma de los dos términos $\ln B + 2 \ln T$ se puede considerar constante, ya que al variar la temperatura, el valor de $\ln T$ varía con mucha mayor lentitud que la magnitud $1/T$. Por eso, aproximadamente tenemos que

$$\ln i_s = \text{const} - \frac{eV_A}{k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (6)$$

Si el eje de ordenadas representa el valor de $\ln i_s$ y el de las abscisas, el de $1/T$ (fig. 140), según la fórmula (6), la dependencia de $\ln i_s$ en función de $1/T$ la expresará una recta. Este carácter de dependencia de i_s respecto a T lo confirma la experiencia. La tangente del ángulo de inclinación α de la recta respecto al eje de abscisas se

etermina, según la (6), por el coeficiente que lleva la magnitud $1/T$, es decir, tendremos la relación:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{eV_A}{k}. \quad (7)$$

Obteniendo experimentalmente la dependencia de $\ln i_s$ respecto a $1/T$, podemos hallar el ángulo α y, según la (7), el valor de trabajo de salida. Los valores de trabajo de salida eV_A dados en la tabla VI se han hallado de esta manera.

El fenómeno de emisión termoiónica desempeña un gran papel en la técnica moderna de radio y de electricidad. En ella se funda el funcionamiento de los diodos (kenotrones), de las válvulas amplificadoras, etc.

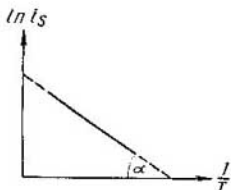


Fig. 140. Dependencia lineal entre el logaritmo de la corriente de saturación y $1/T$.

La emisión de partículas cargadas por superficies incandescentes se observa no sólo en los metales, sino en otros sólidos. Los semiconductores por exceso emiten principalmente electrones. Los cristales iónicos emiten iones positivos o negativos y, en algunos casos, iones de ambos signos. Las sales CdI_2 , ZnI_2 , CaF_2 , TlI , CuI_2 y otras muchas, a las temperaturas de $600\text{--}700^\circ \text{K}$, emiten solamente iones positivos. Los haluros alcalinos

(NaCl , KCl y otros), a las temperaturas de $700\text{--}800^\circ \text{K}$, emiten solamente iones positivos, y a temperaturas mayores de $900\text{--}1000^\circ \text{K}$, iones negativos.

Ciertos metales, al calentarlos en vapores de metales alcalinos, también emiten iones positivos.

Además de la emisión termoiónica tenemos también la emisión debida a la acción de un campo eléctrico exterior (autoemisión, emisión, fría o emisión por campo eléctrico), y la producida por la acción de choques (bombardeo) de electrones o iones. Esta última se denomina *emisión secundaria*.

Para calcular el valor del campo eléctrico exterior necesario para arrancar electrones al metal, hay que conocer muy bien la estructura de la capa superficial del metal. Rugosidades microscópicas pueden variar notablemente la magnitud de las fuerzas que actúan en el electrón de la superficie. Según cálculos aproximados, para arrancar electrones a la temperatura ordinaria, hay que crear en la superficie del metal un gradiente de potencial del orden de 10^8 V/cm . Para crear campos tan grandes en la superficie de un conductor se puede utilizar el campo de un condensador cilíndrico. Según lo dicho en el § 149, la intensidad del campo de un condensador cilíndrico en el espacio comprendido entre los cilindros es

$$E = \frac{2Q}{erl},$$

donde Q es la carga, l , la longitud de los cilindros, ϵ , la constante dieléctrica de la sustancia que hay entre los cilindros, y r , la distancia del eje del cilindro interior. La capacidad de un condensador de éstos es

$$C = \frac{\epsilon l}{2 \ln \frac{R_2}{R_1}},$$

donde R_2 y R_1 son los radios respectivos de los cilindros exterior e interior. Utilizando la relación $C = \frac{q}{V_1 - V_2}$, donde $V_1 - V_2$ es la diferencia de potencial entre los cilindros, obtenemos que

$$\frac{Q}{l} = \frac{\epsilon (V_1 - V_2)}{2 \ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

Colocando este valor de Q/l en la expresión de E , obtenemos que

$$E = \frac{V_1 - V_2}{r \ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

De esto se desprende que la intensidad del campo junto a la superficie del cilindro interior, donde $r = R_1$, es

$$E = \frac{V_1 - V_2}{R_1 \ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

Si R_1 es muy pequeño, la magnitud E puede llegar a ser muy grande. Al hacer los experimentos, como cilindro interior se toma un hilo muy fino, de unos micrones de diámetro, con lo cual, siendo relativamente pequeña la diferencia de potencial $V_1 - V_2$, se pueden conseguir, para la superficie del hilo, intensidades del campo de hasta 10^8 V/cm. Los experimentos hay que hacerlos en el vacío eliminando con esmero los gases de las superficies, si no, entre el hilo y el cilindro exterior se crean cargas. Es muy importante también el estado de las superficies, que deben ser muy lisas. Tomando toda clase de precauciones, por la posible aparición de fenómenos extraños, experimentalmente se ha podido revelar que el campo exterior arranca electrones y demostrar que este fenómeno empieza a una intensidad del campo, en la superficie, del orden de $10^7 - 10^8$ V/cm.

La *emisión secundaria* se observa al bombardear las superficies de diferentes sustancias con electrones o iones. En el caso de bombardear con electrones, los electrones despedidos por la superficie bombardeada son, de un lado, parte de electrones primitivos reflejados en ella, y, de otro lado, los electrones secundarios arrancados del cuerpo bombardeado. El número total de electrones emitidos por la superficie puede ser mayor que el de los electrones que inciden en ella. Por ejemplo, para el aluminio, a la energía de 350 eV de los electrones incidentes, el número de electrones emitidos por la superficie es 1,75 veces mayor que el número de electrones incidentes. Sobre todo es grande la emisión secundaria de superficies complejas, por ejemplo, de una capa de cesio sobre una superficie de plata y cubierta, a su vez, por una fina capa de óxido. Para estas capas, el número de electrones secundarios puede superar en decenas de veces el número de los electrones primarios.

En la actualidad, la emisión secundaria se utiliza para amplificar las corrientes en el interior de los tubos de vacío (fotomultiplicadores o *tubos de Kubetski*).

§ 173. Teoría de la emisión termoiónica. La emisión electrónica de los metales incandescentes es debida al movimiento térmico de los electrones. Para que el electrón pueda desprenderse del metal, su velocidad, además de ser grande, tiene que tener una dirección determinada. Por eso, vamos a ver el número de electrones cuya componente de velocidad perpendicular a la superficie del metal a través de la cual se desprenden los electrones, tiene un valor determinado. Si trazamos un sistema de coordenadas rectangulares XYZ dirigiendo el eje OX perpendicularmente a la superficie del metal, tendremos que examinar el grupo de electrones dn_{0x} , cuya componente de velocidad v_x esté dentro del intervalo $v_x, v_x + dv_x$, y las otras dos componentes tengan valores arbitrarios desde $-\infty$ hasta $+\infty$.

La distribución de los electrones, según sus energías, en el metal, como se ha indicado en el § 163, responde a la ley de Fermi. De esta ley se deduce que el número de electrones dn_0 cuyas componentes de velocidad v_x, v_y, v_z , están en los intervalos $v_x, v_x + dv_x, v_y, v_y + dv_y, v_z, v_z + dv_z$, es

$$dn_0 = \alpha \frac{1}{1 + e^{\frac{E_c - E_i}{kT}}} dv_x dv_y dv_z, \quad (1)$$

donde α es una constante, $E_i = |E_{pa} - E_f|$, E_f es la energía máxima de los electrones a $T=0$, E_{pa} , la energía potencial y E_c la energía cinética, que es igual a $1/2 m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.

Para obtener el número dn_{0x} de electrones por unidad de volumen cuya componente de velocidad, según el eje OX , esté en el intervalo de $v_x, v_x + dv_x$, y las otras dos componentes tengan valores arbitrarios, integremos la parte de la derecha de la fórmula (1) según las variables v_y y v_z en los límites desde $-\infty$ hasta $+\infty$:

$$dn_{0x} = \alpha dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{E_c - E_i}{kT}}} dv_y dv_z. \quad (2)$$

Como a las temperaturas en que se observa la emisión, se cumple la desigualdad $E_c - E_i \gg kT$ para los electrones capaces de desprenderse del metal, tendremos que la magnitud $e^{\frac{E_c - E_i}{kT}}$ será mucho mayor que la unidad y aproximadamente:

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{E_c - E_i}{kT}}} \cong e^{-\frac{E_c - E_i}{kT}} = e^{\frac{E_i}{kT}} \cdot e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)},$$

después de lo cual, la expresión (2) se puede escribir de la manera siguiente

$$dn_{0x} = d \cdot e^{\frac{E_i}{kT}} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z.$$

Como se sabe, la integral determinada

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi},$$

de donde:

$$dn_{0x} = \alpha \cdot \frac{2\pi kT}{m} \cdot e^{\frac{E_f}{kT}} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (3)$$

Ahora calculemos el número de electrones que se desprenden de la unidad de superficie del metal por unidad de tiempo. Veamos el grupo de electrones dn_{0x} de componente de velocidad v_x que está en el intervalo dado $v_x, v_x + dv_x$. Por unidad de tiempo, de la unidad de superficie llegan a desprenderse todos los electrones de este grupo que se hallan en el volumen de una columna de sección transversal igual a la unidad de superficie y de longitud igual a la

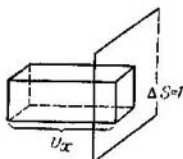


Fig. 141. Representación gráfica para el cálculo de la cantidad de electrones desprendidos por unidad de tiempo de una superficie de área unidad.

velocidad v_x (fig. 141; compárese con el razonamiento del § 161). Este número de electrones dn será

$$dn_x = dn_{0x} \cdot v_x.$$

El número total de electrones n que se desprende por unidad de tiempo de la unidad de superficie del metal, lo obtenemos integrando dn_x en los límites desde v_{xa} hasta $+\infty$, donde v_{xa} es la componente mínima de la velocidad v_x suficiente para que el electrón pueda desprenderse del metal. Así tenemos que:

$$n = \int_{v_{xa}}^{+\infty} v_x dn_{0x}. \quad (4)$$

La magnitud v_{xa} se determina razonando de la siguiente manera: La energía potencial en el interior del metal es constante en todas partes e igual a E_{pa} (fig. 101 y 123)*; por lo tanto, para que el electrón pueda desprenderse del metal, su componente v_x de velocidad debe ser menor que la magnitud v_{xa} , que satisface la igualdad:

$$\frac{1}{2} mv_{xa}^2 = |E_{pa}|,$$

* Hay que tener en cuenta que en las figs. 101 y 123, las líneas horizontales, que representan los niveles de energía, se refieren a la energía total.

de donde

$$v_{x0} = \sqrt{\frac{2 |E_{pa}|}{m}}$$

Colocando este valor de v_{x0} en la (4) y utilizando la igualdad (3), hallamos que

$$n = \alpha \frac{2\pi kT}{m} \cdot \frac{E_i'}{e kT} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x \sqrt{\frac{2 |E_{pa}|}{m}}$$

Realizando la integración, tenemos

$$n = \alpha \frac{2\pi k^2 T^2}{m^2} \cdot e^{-\frac{|E_{pa}| - E_i'}{kT}}$$

La densidad de la corriente de saturación i_s se obtiene multiplicando el número de electrones n que se desprenden por la carga del electrón e :

$$i_s = \alpha e \frac{2\pi k^2}{m^2} T^2 e^{-\frac{|E_{pa}| - E_i'}{kT}}$$

Por último, observando que $|E_{pa}| - E_i' = eV_a$, donde eV_a es el trabajo de salida, escribiremos la última ecuación de la siguiente manera:

$$i_s = BT^2 e^{-\frac{eV_a}{kT}}$$

donde B es una constante. Así tenemos que utilizando la ley de distribución de Fermi, hemos llegado a la expresión de la corriente de saturación que se había dado en el § 172 y que se confirma experimentalmente.

El valor teórico de la constante α es de $\frac{2m^3}{h^3}$, donde m es la masa del electrón y h la constante de Planck, igual a $6,624 \cdot 10^{-27}$ erg .seg.

Esto nos da para B el siguiente valor:

$$B = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} = 120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{grad}^2.$$

Los experimentos nos dan, para una serie de metales puros, $B \cong 60 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{grad}^2$, es decir, un valor dos veces menor. Esto se puede explicar suponiendo que no todos los electrones cuya $v_x \gg v_{x0}$, se desprenden del metal, sino que parte de ellos se refleja en la superficie del metal.

Corriente eléctrica en los electrolitos y en los gases

§ 174. **Conducción electrolítica.** Los líquidos puros, en su mayor parte, son malos conductores de electricidad. Así, por ejemplo, el agua pura, el queroseno, los aceites minerales, etc., son muy malos conductores. Sin embargo, las disoluciones de sales, ácidos y álcalis en el agua y en algunos otros líquidos, conducen bien la electricidad. Por ejemplo, en cuanto se añade al agua destilada un poco de sal común (NaCl) o unas gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), el agua se convierte en un buen conductor.

En diferentes partes de nuestro curso ya se ha señalado que el paso de la corriente eléctrica a través de disoluciones de sales y de ácidos, va acompañada de un desprendimiento de las partes componentes de estas sustancias en los electrodos. Esta clase de conductores que se disocian al pasar por ellos la corriente eléctrica, como ya se ha indicado, se denominan conductores de segunda clase o *electrolitos*, y su conducción, *conducción electrolítica*. La conducción electrolítica es debida a la existencia de iones en la solución, es decir, átomos o moléculas cargados. *El movimiento de los iones bajo la acción de un campo eléctrico exterior crea una corriente eléctrica en el electrolito*, mientras que en los conductores de primera clase (metales) la corriente la origina el movimiento de los electrones libres.

El agua pura, como se ha indicado, es muy mala conductora de la electricidad. Esto significa que está compuesta fundamentalmente de moléculas neutras y no hay la cantidad suficiente de electrones libres o de otras cualesquiera partículas libres cargadas que, al moverse solicitadas por un campo eléctrico exterior, creen una corriente. Al disolver en el agua una serie de sustancias, por ejemplo, azúcar, glicerina, etc., la solución resultante tampoco conduce la electricidad. Estas soluciones, como se ha indicado en el § 85 del t. I, revelan una presión osmótica cuya magnitud se determina por la *fórmula de Van't Hoff*. Al disolverse, las moléculas de estas sustancias no sufren ningún cambio, permanecen neutras y no se disocian. Sin embargo, las soluciones de sales y ácidos revelan una presión osmótica mayor que la calculada por la fórmula corriente de Van't Hoff. Hemos visto que el gran valor anómalo de la presión osmótica se explica sencillamente, si se supone que parte de las moléculas de la sustancia disuelta se disocia, es decir, se descompone en

partes. El propio hecho de que la solución resulte al mismo tiempo conductora, nos convence de que las partes en que se ha disociado la molécula, resultan cargadas, es decir, son iones. La disociación de las moléculas sobre todo es grande en las soluciones acuosas, lo cual se explica por el alto valor de la constante dieléctrica del agua ($\epsilon = 81$).

Sea, por ejemplo, un recipiente *C* (fig. 142) con una solución acuosa de vitriolo azul CuSO_4 y con dos electrodos introducidos en él: el *K*, de carbón, y el *A* de cobre. A los electrodos se conectan los polos de una batería *B*: al electrodo de carbón *K*, el polo negativo de la batería, y al electrodo de cobre *A*, el positivo. Entonces los electrodos estarán cargados y entre ellos, en la solución, se creará un campo eléctrico. Influidos por este campo, los iones en que se disocian las moléculas de vitriolo azul de la solución, empezarán a desplazarse y por la solución pasará la corriente. Los iones cargados positivamente (cationes) se desplazarán hacia el cátodo *K* y, cediéndole su carga, se depositarán en él en forma de partículas neutras. Los iones negativos (aniones) se desplazarán hacia el ánodo *A* y se depositarán en él.

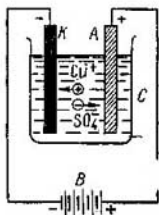
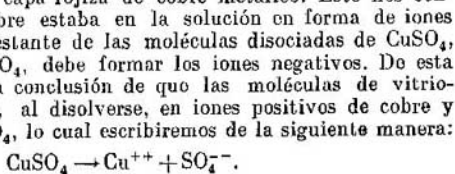


Fig. 142. Movimiento de los iones Cu^{++} y SO_4^{--} en la conducción electrolítica de una solución de vitriolo azul.

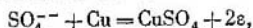
Haciendo pasar una corriente por cierto tiempo a través de la solución de vitriolo azul, es fácil observar que en la superficie oscura del cátodo de carbón se deposita una capa rojiza de cobre metálico. Esto nos convence de que el cobre estaba en la solución en forma de iones positivos. La parte restante de las moléculas disociadas de CuSO_4 , es decir, el grupo SO_4 , debe formar los iones negativos. De esta manera llegamos a la conclusión de que las moléculas de vitriolo azul se disocian, al disolverse, en iones positivos de cobre y iones negativos de SO_4 , lo cual escribiremos de la siguiente manera:



Los signos dobles $++$ y $--$ indican que, en el caso dado, los iones tienen dos cargas, es decir, resultan respectivamente como consecuencia de la pérdida de dos electrones o de la captura de dos electrones de más.

Los iones positivos del cobre Cu^{++} se desplazan hacia el cátodo y se depositan allí como átomos de cobre. Los iones negativos SO_4^{--} se desplazan hacia el ánodo. Si este ánodo es de cobre, como se ha escogido a propósito en este ejemplo, los iones SO_4^{--} , después de neutralizarse en el ánodo, reaccionan químicamente con el mismo

y forman de nuevo moléculas de vitriolo azul:

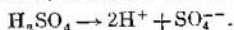


dónde e designa al electrón que pasa al ánodo.

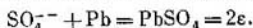
Estas moléculas formadas de vitriolo azul, pasan de nuevo a la solución y, como resultado de ello, la cantidad de vitriolo azul de la solución permanece constante. En el cátodo se desprende cobre, mientras que el cobre del ánodo, reaccionando químicamente con el ion SO_4^{--} , pasa a la solución.

Este ejemplo es característico: demuestra, por un lado, que la conducción electrolítica es debida al desplazamiento de los iones en que se han dissociado las moléculas de la sustancia disuelta, y por otro, que en los electrodos no se depositan obligatoriamente las partes componentes de la sustancia disuelta. El resultado final de la electrólisis depende de las reacciones químicas que se efectúan en los lugares donde se depositan los iones. Estas reacciones se denominan *reacciones secundarias* o *fenómenos secundarios* de la electrólisis, y sin tenerlas en cuenta no se puede comprender bien el proceso de disociación electrolítica. Está claro que el carácter de las reacciones secundarias lo determina no sólo la naturaleza de la disolución, sino el material de los electrodos.

Los resultados de la electrólisis de una misma solución pueden ser diferentes, dependiendo de los electrodos elegidos. Veamos, por ejemplo, la electrólisis de una solución acuosa de ácido sulfúrico H_2SO_4 . Las moléculas de ácido sulfúrico se disocian en iones positivos de hidrógeno H^+ y en iones negativos de SO_4^{--} , pero hay que tener en cuenta que en la disociación de cada molécula de H_2SO_4 aparecen dos iones de hidrógeno y un ion de SO_4^{--} cuyo valor numérico de la carga es dos veces mayor que el de la carga de cada ion de hidrógeno por separado, lo cual lo escribiremos así:



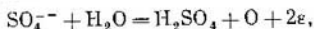
Supongamos primeramente que en la solución de ácido sulfúrico introducimos electrodos de plomo. Entonces, en el electrodo que forma el cátodo, se desprende hidrógeno gaseoso, mientras que en el ánodo se depositará el ion SO_4^{--} , que reaccionará con el material del electrodo formando sulfato de plomo:



La cantidad de ácido sulfúrico de la solución empezará a disminuir y como resultado de la electrólisis se descompone el ácido sulfúrico.

Pero si hacemos la electrólisis de la misma solución siendo los electrodos de platino, en el cátodo, como antes, se desprenderá hidrógeno gaseoso mientras que el ion SO_4^{--} , que va al ánodo, no

entrará en reacción con el platino, sino que lo hará con el agua de la siguiente manera:

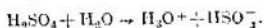


es decir, se formará de nuevo ácido sulfúrico, y en el ánodo se desprenderá oxígeno gaseoso. Al fin y al cabo nos da que la cantidad de ácido sulfúrico de la solución permanece invariable y en los electrodos se desprenden hidrógeno y oxígeno gaseosos, con la particularidad de que por cada átomo de oxígeno que se desprende en el ánodo, se desprenden dos átomos de hidrógeno en el cátodo, es decir, resulta disociada una molécula de agua. De esta manera, debido a las reacciones secundarias de la electrólisis del ácido sulfúrico, se descompone el agua, mientras que el propio ácido sulfúrico se recupera.

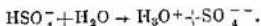
El análisis de estos y otros casos de electrólisis demuestra que *los metales y el hidrógeno siempre forman iones positivos o cationes*. Las demás partes de las moléculas (radicales, halógenos, etc.) forman iones negativos (*aniones*).

En realidad, el proceso de disociación tiene un carácter más complejo que el explicado anteriormente, ya que los iones reaccionan con las moléculas de agua. Por ejemplo en el caso de una disolución acuosa, el ion positivo de hidrógeno H^+ no queda en estado libre (protón libre), sino que se une a la molécula de agua formando un ion molecular positivo H_3O^+ (hidronio, hidroxonio o ion hidronio). Los iones positivos de los metales también se someten a la hidratación (unión con moléculas de agua de cristalización), por ejemplo, al disolver las sales de cobre se forman los grupos $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$, etc.

El mismo proceso de disociación en soluciones acuosas hay que considerarlo como resultado de la acción mutua de la molécula que se disocia con la molécula de agua. Por ejemplo, al disociarse el ácido sulfúrico, como resultado de la acción mutua de la molécula de ácido sulfúrico H_2SO_4 con la molécula de agua H_2O , aparecen los iones H_3O^+ y HSO_4^- :



Después, el ion molecular HSO_4^- reaccionando con el agua forma el ion de doble carga SO_4^{--} :



En las condiciones corrientes de equilibrio en la solución hay iones SO_4^- y iones HSO_4^- , pero de estos últimos hay muchos más que de los primeros. No obstante, el resultado final de la electrólisis y de las reacciones secundarias será el mismo que se ha dado arriba.

§ 175. *Leyes de Faraday*. Las leyes de la conducción electro-lítica fueron establecidas experimentalmente por Faraday en 1836. Las leyes son dos.

La *primera ley de Faraday* se refiere a la relación entre la cantidad de sustancia que se deposita en el electrodo, la intensidad de la

corriente y el tiempo que pasa la corriente por el electrólito. Esta ley se puede enunciar simplemente de la siguiente manera: la masa M de sustancia que se deposita en el electrodo, es proporcional a la intensidad de la corriente I y al tiempo de su paso t :

$$M = kIt; \quad (1)$$

donde k es un coeficiente de proporcionalidad que depende solamente de la sustancia que se desprende y de la composición del electrólito.

El producto de la intensidad I de la corriente por el tiempo t es la cantidad de electricidad Q que pasa por el electrólito:

$$It = Q,$$

de donde la primera ley de Faraday se puede escribir:

$$M = kQ, \quad (1a)$$

es decir, *la masa M de la sustancia depositada es proporcional a la cantidad de electricidad Q que pasa a través del electrólito*. El coeficiente k se denomina *equivalente electroquímico* de la sustancia depositada.

Como para $Q=1$, tenemos que

$$M = k,$$

el equivalente electroquímico numéricamente será igual a la masa de la sustancia depositada al pasar a través del electrólito una unidad de cantidad de electricidad.

La segunda ley de Faraday determina la magnitud del equivalente electroquímico k .

Antes de formular la segunda ley de Faraday recordemos algunas características químicas de la sustancia. El *peso equivalente* (o *equivalente químico*) de un elemento es una magnitud sin dimensiones igual a la masa del elemento dado en gramos y que desplaza en los compuestos químicos a 1,0078 g de hidrógeno.

La *valencia* de un elemento es el número de átomos de hidrógeno que se sustituye en un compuesto químico por un átomo del elemento dado. Designando por A el peso atómico del elemento y por n , su valencia tenemos que el peso equivalente es igual a A/n . Si tomamos A/n gramos de un elemento, esta cantidad será el *equivalente-gramo* del elemento.

La segunda ley de Faraday dice que *los equivalentes electroquímicos k de los elementos son proporcionales a sus pesos equivalentes*:

$$k = C \frac{A}{n}, \quad (2)$$

donde C es un coeficiente de proporcionalidad igual para todos los

elementos. Habitualmente, en lugar del coeficiente C se usa la magnitud inversa:

$$\frac{1}{F} = C,$$

Entonces, la segunda ley de Faraday adquiere la forma:

$$\kappa \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n}. \quad (2a)$$

La magnitud F se denomina *faraday* *) o *constante de Faraday*. Colocando el valor del equivalente electroquímico k de la (2a) en la ecuación de la primera ley de Faraday (1), se obtiene una fórmula que une las dos leyes de Faraday:

$$M = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Q. \quad (3)$$

De esto se deduce que si se deposita un equivalente-gramo de sustancia, es decir que el valor numérico de M es igual a A/n , Q deberá ser igual a F .

De esta manera tenemos que *el faraday F es igual numéricamente a la cantidad de electricidad Q a cuyo paso por un electrólito, se deposita en el electrodo un equivalente-gramo de sustancia.*

Las mediciones de los equivalentes electroquímicos nos dan el siguiente valor del faraday F :

$$F = 96\,494 \frac{\text{culombios}}{\text{equivalente-gramo}}.$$

Las leyes de Faraday han sido de especial importancia al establecer la teoría electrónica. De la fórmula (3) se deduce que para depositar un equivalente-gramo de cualquier sustancia, por el electrólito tiene que pasar una cantidad completamente determinada de electricidad, a saber, una cantidad igual a un faraday F . La cantidad de átomos N' de un equivalente-gramo depende de la valencia n del elemento y, naturalmente, será igual a:

$$N' = \frac{N}{n},$$

donde N es el número de Avogadro. Así, el desprendimiento de cada átomo está relacionado con el paso por el electrólito de una cantidad de electricidad

$$q = \frac{F}{N'} = \frac{F}{N} \cdot n. \quad (4)$$

Según la teoría iónica de la conducción de los electrólitos, el paso de la corriente por un electrólito se reduce al desplazamiento

*) No hay que confundir esta magnitud con el *faradio*. (N . del T).

de iones; por lo tanto, teniendo en cuenta la fórmula (4), se deduce que el ion de cada elemento lleva una carga q proporcional a la valencia n del elemento.

La carga mínima e de un ion corresponde a la carga de un ion monovalente ($n=1$), de donde

$$e = \frac{F}{N}. \quad (5)$$

Como la valencia de un elemento es un número entero n , la carga q transportada por cualquier ion

$$q = ne,$$

será un múltiplo de la carga mínima e . Así tenemos que la ley de Faraday junto con la teoría atómica de la sustancia, nos lleva al concepto de la estructura atómica de la electricidad. A esta deducción llegaron al mismo tiempo e independientemente uno de otro, Helmholtz y Stoney en 1881. Cada átomo de una sustancia puede perder o captar una carga que sea múltiplo de la carga elemental e . Está claro que esta carga elemental e es la carga del electrón. El ion positivo se formará, si el átomo (o la molécula) pierde uno o varios electrones. El ion negativo se formará, si el átomo (o la molécula) capta uno o varios electrones de más.

Así tenemos que en la disociación electrolítica, el hidrógeno y los metales alcalinos (litio, sodio, potasio, etc.) forman iones monovalentes positivos, es decir, son átomos que pierden un electrón cada uno. El zinc y el cobre, al disociarse los sulfatos de estos elementos ($ZnSO_4$ y $CuSO_4$), dan iones divalentes positivos, es decir, son átomos que les faltan dos electrones.

Los halógenos Cl, Br, I dan iones monovalentes negativos: sus átomos se apropián de un electrón de más cada uno.

Un mismo elemento puede funcionar con diferentes valencias. En correspondencia con ello surgen iones con distintas cargas. Por ejemplo, el ion positivo del hierro que se forma al disociar sales de hierro divalente, son átomos de hierro que han perdido dos electrones, mientras que los iones que se forman al disociar sales de hierro trivalente, son átomos que han perdido tres electrones.

La ecuación (5) nos permite determinar la carga del electrón en función del faraday F y del número de Avogadro N . Suponiendo que el número de Avogadro es $N=6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, obtenemos que:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96\,494}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{ C} = 1,601 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 4,803 \cdot 10^{-10} \text{ unid. CGSE},$$

que es el valor de la carga del electrón que se ha adoptado actualmente. No obstante, los métodos experimentales de determinación del número de Avogadro N son menos exactos que los métodos de

medición directa de la carga del electrón, por eso, la igualdad (5) se utiliza para determinar el número de Avogadro N en función del faraday y de la carga del electrón e .

§ 176. **Disociación electrolítica.** La conducción electrolítica, como se ha indicado en el § 174, es debida a la existencia de iones en la solución, los cuales se producen por disociación de las moléculas del soluto. Las moléculas se disuelven, en una solución, por la acción mutua con las moléculas del disolvente. El grado de disociación depende de la naturaleza de las moléculas, tanto del disolvente como del soluto. Hay un paralelismo entre la constante dieléctrica de la sustancia y su capacidad de causar la disociación cuando se emplea como disolvente: cuanto mayor es la constante dieléctrica del disolvente, mayor grado de disociación causa.

Para caracterizar cuantitativamente el grado de disociación se introduce un coeficiente α denominado grado de disociación o grado de ionización. Supongamos que en un volumen unidad de una solución hay n_0 moléculas del soluto, de las cuales

$$n'_0 = \alpha n_0$$

se han disociado formando iones, y

$$n''_0 = n_0 - \alpha n_0 = (1 - \alpha) n_0$$

no se han disociado. α expresará el grado de disociación de las moléculas en la solución. Está claro que si

$$\alpha = 1,$$

todas las moléculas se habrán disociado, y si

$$\alpha = 0,$$

no hay disociación.

Para el grado dado de disociación de una solución habrá un equilibrio entre el proceso de ionización de las moléculas y el de reagrupación de los iones en moléculas neutras (*recombinación*). El número de moléculas que se disocia en cierto intervalo de tiempo es proporcional al número de moléculas que hay en la solución. Por consiguiente, el número de pares de iones que se forman por unidad de tiempo en la unidad de volumen, se puede considerar igual a

$$\Delta n'_i = \beta \cdot (1 - \alpha) n_0, \quad (1)$$

donde β es un coeficiente de proporcionalidad. El número de iones que se reagrupan en moléculas, es proporcional al número de iones positivos y al de los negativos, ya que para formar una molécula se necesitan iones de ambos signos. Como el número de iones de cada signo por unidad de volumen es igual a αn_0 , el número de pares de

iones que se reagrupan en una unidad de volumen por unidad de tiempo, se puede considerar igual a

$$\Delta n_0'' = \gamma \cdot \alpha n_0 \cdot \alpha n_0 = \gamma \alpha^2 n_0^2, \quad (2)$$

donde γ es un coeficiente de proporcionalidad. La condición de equilibrio entre el proceso de ionización y el de recombinación, evidentemente se reducirá a que el número de los nuevos pares de iones, formados sea igual al número de pares reagrupados de iones, es decir, que

$$\Delta n_0' = \Delta n_0'',$$

de donde, según la (1) y la (2),

$$\beta (1 - \alpha) n_0 = \gamma \alpha^2 n_0^2;$$

y de esta última igualdad hallamos que

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \frac{\gamma}{\beta} \cdot n_0. \quad (3)$$

Esta fórmula relaciona el grado de disociación α con el número de moléculas disueltas por unidad de volumen n_0 .

La relación de los coeficientes γ/β no depende de n_0 , sino solamente de la naturaleza de la solución y de las condiciones (temperatura) de la misma.

La fórmula (3) nos permite sacar algunas conclusiones del grado de disociación de las moléculas en la solución. Supongamos primeramente que la solución es muy débil, es decir, que el número de moléculas del soluto por unidad de volumen se aproxima a cero: $n_0 \cong 0$, de donde

$$\alpha \cong 1$$

es decir, en las soluciones débiles α se aproxima a la unidad, lo cual significa que prácticamente todas las moléculas están disociadas.

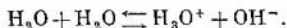
Y viceversa, si suponemos que el grado de disociación es pequeño, en la ecuación (3) se puede despreciar la magnitud α del numerador, de donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_0}}; \quad (3a)$$

en este caso el grado de disociación es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de moléculas del soluto por unidad de volumen, o, en otras palabras, es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de la solución.

El valor del grado de disociación se puede determinar en función de la conducción de la solución (véase el § 178). La magnitud α puede tener valores muy distintos, menores que la unidad, según sean la naturaleza y concentración de la solución. Por ejemplo, para

el KCl, siendo la concentración igual a 0,0001 mol/l, hallamos que $\alpha=0,993$; mientras que si la concentración es de 1 mol/l, hallamos que $\alpha=0,757$. El agua pura también se disocia, pero en un grado muy pequeño; se disocia en iones positivos H^+ y negativos OH^- , de hidroxilo. Los iones positivos H^+ , al unirse con el agua forman iones H_3O^+ , así que todo el proceso de disociación tiene el carácter siguiente:



Para el agua muy pura, α aproximadamente es igual a $1,7 \cdot 10^{-9}$. A este valor le corresponde una concentración de iones H^+ aproximadamente igual a 10^{-7} moles por litro. Es fácil de calcular que, en este caso, en cada cm^3 de agua hay $6 \cdot 10^{12}$ iones H^+ y otros tantos iones de hidroxilo OH^- .

En la electroquímica es de gran importancia el determinar la concentración de iones H^+ en las distintas soluciones. Esta concentración, expresada en moles por litro, se designa con el símbolo $[H^+]$. El logaritmo vulgar de $[H^+]$ tomado en signo contrario, se designa con el símbolo pH (exponente de hidrógeno, índice de hidrógeno o valor pH):

$$pH = -\lg [H^+].$$

Para el agua $[H^+] = 10^{-7}$ y, por consiguiente, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. Las disoluciones de $pH < 7$ se llaman ácidas, y las de $pH > 7$, alcalinas.

§ 177. **Energía de los iones en la solución.** Al examinar el fenómeno de diferencia de potencial de contacto hemos visto que los electrones del interior del metal poseen una energía potencial menor que la del electrón libre fuera del metal. Para arrancar un electrón del metal hay que realizar cierto trabajo. De la misma manera tenemos que el ion en el interior del disolvente posee determinada energía potencial. Esta cuestión de la energía del ion en la solución, la examinaremos primeramente desde el punto de vista macroscópico. Supongamos que tenemos en el vacío una esfera de radio r cargada con una carga q . Su energía (véase el § 138) será:

$$E_p = \frac{q^2}{2r}.$$

La misma esfera colocada en un dieléctrico de constante ϵ , posee una energía

$$E'_p = \frac{q^2}{2\epsilon r}. \quad (1)$$

Si en la solución consideramos el ion como una esfera de carga q colocada en un medio dieléctrico, su energía potencial vendrá expresada por la fórmula (1). Para trasladar al vacío este ion de la solución hay que realizar un trabajo igual a la diferencia de energías potenciales:

$$A = E_p - E'_p = \frac{q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (2)$$

Suponiendo que el radio del ion es del orden de $2 \cdot 10^{-8}$ cm, hallamos que el trabajo A es una magnitud del orden de 3 eV.

Para determinar con mayor exactitud la energía del ion en una solución hay que examinar más detalladamente la acción mutua del ion con las moléculas que lo rodean.

El agua, que es el disolvente más corriente, consta de moléculas polares de tres átomos. Sea primeramente un ion individual. Empecemos a aproximarle asimétricamente seis moléculas neutras de agua (fig. 143). Bajo la influencia del campo eléctrico del ion, las moléculas polares de agua serán atraídas por el ion independientemente de la carga de éste ya que siempre se orientarán con respecto al ion con el extremo que lleva la carga de signo contrario. La energía potencial mutua del ion y de las moléculas de agua disminuirá a medida que se acerquen las moléculas al ion, y se representará por la parte descendente de la curva *ab* de la fig. 144. A una distancia suficientemente pequeña *r* entre las moléculas polares y el ion, la fuerza de atracción se transforma en fuerza de repulsión, y la energía potencial empieza a crecer (parte *cd* de la curva de la fig. 144). A determinada distancia entre el ion y las moléculas, le corresponde un mínimo de energía poten-

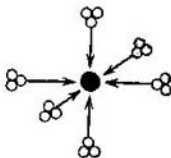


Fig. 143. Moléculas de agua que cercan al ion.

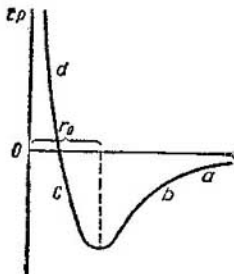


Fig. 144. La energía potencial E_p en función de la distancia r .

cial y una disposición estable de las moléculas alrededor del ion. En lugar de acercar al ion seis moléculas, le podemos acercar seis grupos de moléculas, suficientes para formar a su alrededor capas de dos o tres moléculas de espesor. En este caso, la curva de la energía potencial será la misma que la de la fig. 144, pero con un mínimo más profundo. Un aumento ulterior de moléculas varía muy poco la curva potencial, ya que la intensidad del campo alrededor del ion disminuye rápidamente con la distancia. Añadiéndole una cantidad suficiente de moléculas, obtendremos un ion en una gota de líquido. De esta manera tenemos que la variación de la energía del ion al introducirlo en el disolvente vendrá representada por la profundidad del mínimo de la curva potencial del tipo de la representada en la fig. 144. La energía potencial del ion en el disolvente se puede representar de nuevo con la fórmula (1), sólo que el valor de ϵ será un poco diferente del valor de la constante dieléctrica del disolvente determinada por los medios macroscópicos corrientes.

Si la solución es muy débil, no hay necesidad de tener en cuenta la acción mutua de los iones entre sí, como lo hemos hecho arriba. Cada ion reacciona solamente con las moléculas vecinas del disolvente, formando con ellas un complejo denominado *solvato*, que se desplaza en el disolvente puro.

En las soluciones no muy débiles hay que tener en cuenta la acción mutua de los iones. Supongamos que todos los iones llevan cargas del mismo valor numérico. Examinemos el comportamiento de determinado ion. La energía potencial de acción mutua con otro ion que se halla a la distancia r_i de este ion, será igual $qq_i/\epsilon r_i$. Esta energía será positiva, si ambos iones son del mismo signo, y negativa, si tienen signo contrario. La energía potencial de acción recíproca del

ion dado con todos los iones que lo rodean será igual a $q_i \sum \frac{q_j}{er_{ij}}$. Las cargas q_i son de diferentes signos, por eso distintos miembros de esta suma también tendrán diferente signo y el valor de toda la suma no es muy grande. La suma sería igual a cero, si en las proximidades del ion dado hubiese el mismo número de iones positivos y negativos y se hallasen, como término medio, a la misma distancia. En este caso, la energía potencial del ion sería la misma que si en sus proximidades no hubiese otros iones. Sin embargo, en la realidad no ocurre así. En su movimiento térmico, cada ion choca con las moléculas neutras del disolvente que lo rodea y a veces se aproxima a otros iones. La repulsión de los iones del mismo signo impide que se aproximen, y la atracción de los iones de distinto signo facilita su acercamiento. Debido a ello, en las proximidades del ion positivo aparecen con más frecuencia iones negativos, y en las del ion negativo, iones positivos; resultando como si cada ion estuviese rodeado de una nube de iones de signo contrario.

En las redes de los cristales iónicos (por ejemplo, del cristal de sal gema), cada ion positivo está rodeado de seis negativos, y cada negativo, de seis positivos. Así tenemos que la distribución de los iones en la solución es de transición entre la distribución arbitraria de las moléculas neutras del líquido y la distribución regular de los iones en la red cristalina. De esto se deduce que el conjunto de iones de la solución posee cierta reserva de energía parecida a la energía de la red cristalina iónica. Por consiguiente, el trabajo de extracción de un ion de la solución donde hay otros iones, es un poco mayor que el realizado para extraerlo del disolvente puro. No obstante, este valor complementario no es grande en comparación con el trabajo expresado por la fórmula (2).

Las fuerzas de acción recíproca del ion con el medio que lo rodea no solamente tienen carácter electrostático. Esta circunstancia obliga a comportarnos con cuidado respecto a los métodos de determinación de los saltos de potencial entre dos sustancias diferentes, por ejemplo, entre dos metales o entre un metal y el electrólito. Si, por ejemplo, determinamos el salto de potencial entre el metal y el electrólito (por el trabajo de transporte), transportando una vez un electrón del metal al electrólito, y otra vez un ion, podremos obtener distintos valores. La determinación de la diferencia de potencial electrostático de dos puntos en función del trabajo de transporte de la carga unidad de uno de estos puntos a otro, es justa solamente en el caso de transporte de una carga eléctrica puntual e ideal, la cual no puede reaccionar en la sustancia que la rodea con ninguna otra fuerza que no sea electrostática. Mientras que en el transporte de cualquier carga real (electrón, ion), además de las fuerzas electrostáticas de acción recíproca, surgen otras fuerzas más o menos considerables que dependen de la clase de partículas transportadas y de la clase de sustancias limítrofes, por ejemplo, las "fuerzas de intercambio" (o de cambio), que se estudian en la mecánica cuántica. Entonces, la determinación de la diferencia de potencial en función del trabajo de transporte de una partícula real cargada de esta clase, se puede hacer solamente en el caso de que ambos puntos, para los cuales se determina la diferencia de potencial, están en un mismo medio. Si los puntos están en diferentes medios, el trabajo puede resultar diferente, según sea la partícula que se transporte.

§ 178. Teoría de la conducción electrolítica. Si no hay campo eléctrico exterior, los iones del electrólito realizan un movimiento térmico, por consiguiente, la corriente resultante es igual a cero. Si hay un campo, los iones positivos adquieren una velocidad complementaria u_+ dirigida según el campo eléctrico, y los iones negativos, una velocidad complementaria u_- en dirección contraria. Al movimiento térmico desordenado se añade el movimiento de trans-

porte de iones, y en la solución surge una traslación de cargas en determinado sentido, es decir, se crea una corriente eléctrica.

Al examinar la conductibilidad eléctrica de los metales (§ 161) teníamos en cuenta la acción del campo sobre el electrón en el trayecto de su recorrido libre. Después, consideramos que al chocar con los iones que forman la armazón de la red cristalina del metal, el electrón perdía la velocidad complementaria adquirida bajo la influencia del campo exterior. El movimiento de los iones en el electrólito lo examinaremos de manera macroscópica: consideraremos que sobre el ion del electrólito actúan dos fuerzas, la fuerza eléctrica qE , donde q es la carga del ion y E la intensidad del campo eléctrico, y la fuerza de resistencia del medio. Este punto de vista es justo porque los iones son mucho mayores que los electrones y están densamente rodeados de moléculas del disolvente. En la mayoría de los casos, el ion está rodeado por todas partes de moléculas neutras, así que bajo la influencia del campo E se desplaza todo un complejo que se denomina *solvato*.

A las velocidades que poseen los iones, se puede considerar que la fuerza de rozamiento es proporcional a la velocidad y, naturalmente, de sentido contrario al de la velocidad del ion. De esta manera, la fuerza de rozamiento que actúa sobre el ion positivo, se puede considerar igual a $-k_+u_+$, donde k_+ es el coeficiente de rozamiento. Designando la masa del ion positivo por m_+ , y su aceleración por w_+ , obtenemos la ecuación del movimiento orientado del ion positivo, que tendrá la forma:

$$m_+w_+ = qE - k_+u_+. \quad (1)$$

Esta ecuación indica que a pequeñas velocidades, gran importancia adquiere la fuerza eléctrica qE bajo cuya acción aumenta la velocidad del ion u_+ ; sin embargo, a medida que aumenta la velocidad u_+ , aumenta la fuerza de rozamiento k_+u_+ y en un momento determinado alcanza una magnitud tal, que la parte de la derecha de la ecuación (1) es igual a cero:

$$qE - k_+u_+ = 0;$$

y entonces será igual a cero la aceleración w_+ , por consiguiente la velocidad adquiere un valor constante, igual a

$$u_+ = \frac{qE}{k_+}. \quad (2)$$

De aquí obtenemos que la velocidad del movimiento orientado uniforme del ion u_+ es proporcional a la intensidad del campo eléctrico E .

Una ecuación análoga se obtiene para la velocidad u_- del ion negativo:

$$u_- = \frac{qE}{k_-}, \quad (2a)$$

donde k_- es el coeficiente de rozamiento del ion negativo.

La corriente en el electrólito la creará el movimiento de iones de ambos signos. El número de iones de cada signo por unidad de volumen del electrólito será igual a αn_0 ; por lo tanto, la densidad de la corriente, que es la suma de las densidades de las corrientes creadas por el movimiento de los iones positivos en el sentido del campo, y el de los negativos, en sentido contrario, será

$$i = i_+ + i_- = q\alpha n_0 u_+ + q\alpha n_0 u_- = q\alpha n_0 (u_+ + u_-), \quad (3)$$

donde q es la carga que lleva cada ion.

Llamaremos *concentración equivalente* η a la magnitud igual al número de equivalentes-gramo del soluto por unidad de volumen de la solución. Por lo tanto, $\eta = \frac{n_0}{N'}$, donde n_0 es el número de moléculas del soluto por unidad de volumen, y N' es el número de moléculas del equivalente gramo. Multiplicando y dividiendo por N' el producto qn_0 , tenemos que $qn_0 = qN' \frac{n_0}{N'}$. Pero, según lo dicho, $\frac{n_0}{N'} = \eta$, y $qN' = F$, donde F es el faraday. De donde

$$qn_0 = \eta F.$$

Colocando este valor de qn_0 en la (3), tenemos

$$i = F\eta\alpha(u_+ + u_-),$$

o, colocando en vez de las velocidades de los iones u_+ y u_- sus valores según las (2) y (2a):

$$i = F\eta\alpha \left(\frac{q}{k_+} + \frac{q}{k_-} \right) E. \quad (4)$$

Las relaciones q/k_+ y q/k_- , que numéricamente son iguales a las velocidades de los iones cuando la intensidad del campo $E=1$, se denominan *movilidades iónicas*. Designémoslas por u_+^0 y u_-^0 . Entonces, la ecuación (4) se escribirá así:

$$i = F\eta\alpha (u_+^0 + u_-^0) E. \quad (4a)$$

La magnitud $F\eta\alpha (u_+^0 + u_-^0)$ es constante para la solución dada. Como según la ley de Ohm, la densidad de la corriente es $i = \sigma E$, la ecuación (4a) expresará la ley de Ohm para el caso de la conducción electrolítica. La conductibilidad σ del electrólito será:

$$\sigma = F\eta\alpha (u_+^0 + u_-^0). \quad (5)$$

La ecuación (5) indica que la conductibilidad eléctrica del electrólito es proporcional al grado de disociación α y a la suma de las movilidades iónicas ($u_+^0 + u_-^0$).

El grado de disociación α depende de la concentración de la solución; por eso la dependencia de σ respecto a η expresada en la fórmula (5) es de carácter complejo. Para un disolvente puro, la conductibilidad eléctrica $\sigma=0$, ya que la concentración η es igual a cero. Después, con el aumento de η , la conductibilidad eléctrica aumenta y alcanza un máximo. En las soluciones concentradas, σ disminuye de nuevo, ya que disminuye el grado de disociación α . En la fig. 145 se representa la dependencia de σ en función de la concentración de una solución de ácido sulfúrico con agua.

La magnitud σ/η se denomina *conductibilidad (conductancia) equivalente*. Designémosla por Λ , entonces, según la (5):

$$\Lambda = F\alpha(u_+^0 + u_-^0). \quad (6)$$

El faraday F es una magnitud constante, la suma de las movilidades iónicas $u_+^0 + u_-^0$ del electrólito dado, también es una magnitud constante, por eso, según la (6),

$$\Lambda = C\alpha, \quad (6a)$$

donde C es una constante. De esta manera tenemos que la conductibilidad equivalente es proporcional al grado de disociación α . Para una solución muy débil, $\alpha=1$, de donde $\Lambda=C$, es decir, en las soluciones débiles la conductibilidad equivalente deja de depender de la concentración. Designemos este valor constante de la conductibilidad equivalente por Λ_∞ , entonces de la fórmula (6a) obtenemos que:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty},$$

de aquí que el grado de disociación α se pueda determinar en función de las conductibilidades equivalentes a la concentración dada y cuando la concentración es muy débil.

El valor Λ_∞ está directamente relacionado con la suma de movilidades de los iones. Efectivamente, de la (6) tenemos

$$\Lambda_\infty = F(u_+^0 + u_-^0).$$

De aquí, determinando la conductibilidad equivalente de una

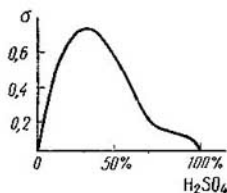


Fig. 145. Dependencia entre la conductibilidad eléctrica σ y la concentración de la solución de ácido sulfúrico en agua.

concentración muy débil, se puede hallar la suma de movilidades iónicas.

Para determinar las propias movilidades iónicas, hay que saber, además, la relación u_+/u_-^0 . Esta relación se puede hallar basándose en los siguientes razonamientos y cálculos. El número de iones de cada signo por unidad de volumen n_0 se ha considerado igual para todas las partes del electrólito. Sin embargo, debido a la distinta movilidad de los iones, su número variará con el tiempo de diferente manera en las proximidades del cátodo y en las del ánodo.

Sea una solución tan débil, que la disociación resulte completa ($\alpha=1$) y, por consiguiente, el número de pares de iones por unidad de volumen n_0' es igual al número de moléculas del soluto n_0 por unidad de volumen. Entonces, al principio, junto al cátodo habrá n_0 iones positivos por unidad de volumen (y otros tantos negativos). Al fluir la corriente, los iones positivos empiezan a llegar al cátodo, y los negativos, a alejarse del mismo. Todos los iones positivos que llegan de nuevo al cátodo, se depositan en él, por lo tanto no hay necesidad de tenerlos en cuenta. En lo que se refiere a los iones negativos, en un intervalo de tiempo t , de cada unidad de volumen del espacio que hay junto al cátodo, se alejan $n_0 u_- t$ iones. Debido a ello, otros tantos iones positivos se quedan sin formar par y se depositan en el cátodo.

De esta manera, en el tiempo t , el número de pares de iones en las proximidades del cátodo disminuye en $n_0 u_- t$ pares, y quedarán

$$n_{0t}^{(K)} = n_0 - n_0 u_- t = n_0 (1 - u_- t).$$

Por consiguiente, en el tiempo t , el número de pares de iones junto al cátodo ha variado en la relación

$$\frac{n_{0t}^{(K)}}{n_0} = 1 - u_- t. \quad (7)$$

De la misma manera obtenemos que en el tiempo t , el número de pares de iones junto al ánodo varía según la relación

$$\frac{n_{0t}^{(A)}}{n_0} = 1 - u_+ t. \quad (7a)$$

Como la disociación es completa, como se ha supuesto, el número de pares de iones por unidad de volumen es igual al número de moléculas disueltas en la unidad de volumen, y este último número es proporcional a la concentración equivalente η . De aquí que, según la (7):

$$\frac{\eta_t^{(K)}}{\eta_0} = 1 - u_- t, \quad (8)$$

donde $\eta_t^{(K)}$ es el valor de la concentración equivalente en las proximidades del cátodo al cabo del tiempo t después de empezar la electrólisis, y η_0 , el valor inicial de la concentración equivalente. De la (7a) también se deduce que:

$$\frac{\eta_t^{(A)}}{\eta_0} = 1 - u_+ t, \tag{8a}$$

donde $\eta_t^{(A)}$ es el valor de la concentración equivalente en las proximidades del ánodo al cabo del tiempo t después de empezar la electrólisis.

De las ecuaciones (8) y (8a) obtenemos que:

$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{\eta_0 - \eta_t^{(A)}}{\eta_0 - \eta_t^{(K)}};$$

y ya que la movilidad de los iones u_+^0 y u_-^0 es proporcional a la velocidad de los mismos, tenemos que

$$\frac{u_+^0}{u_-^0} = \frac{\eta_0 - \eta_t^{(A)}}{\eta_0 - \eta_t^{(K)}}. \tag{9}$$

De la ecuación (9) se ve que examinando el grado de disminución de la concentración de las soluciones junto a los electrodos debido a la electrólisis, se puede hallar la relación de las movilidades iónicas. Utilizando las fórmulas (5) y (9), se pueden determinar las propias movilidades iónicas.

Los valores de las movilidades u_+^0 y u_-^0 de algunos iones se dan en la tabla VII.

Tabla VII
Movilidades iónicas (en $\text{cm}^2/\text{seg}\cdot\text{V}$)

iones	u^0	iones	u^0
H	0,003263	OH	0,001802
K	0,000669	Cl	0,000677
Na	0,000450	NO ₃	0,000639

En la tabla VII se ve que para intensidades del campo prácticamente asequibles (E del orden de varios voltios por cm), las velocidades de los iones son muy pequeñas sin llegar a superar unas milésimas de centímetro por segundo.

En las soluciones concentradas, la movilidad iónica es menor que en las débiles. En las soluciones concentradas no se puede despre

ciar la influencia del campo formado por los demás iones y limitarse solamente a considerar el campo exterior.

El movimiento de los iones se puede demostrar directamente utilizando iones que tiñan las soluciones. En un tubo en forma de U con dos electrodos de platino, *K* y *A* (fig. 146), se vierten dos soluciones diferentes de igual densidad: debajo, una solución de permanganato potásico (KMnO_4), que posee un intenso color violeta, y arriba, una solución incolora de nitrato potásico (KNO_3). Al hacer pasar una corriente a través del tubo, la superficie fronteriza de la solución teñida de los iones MnO_4^- se desplaza sensiblemente hacia el ánodo.

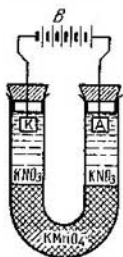


Fig. 146. Observación de la movilidad de los iones.

§ 179. Polarización de los electrodos. Supongamos que en un electrólito cualquiera se han introducido dos electrodos metálicos iguales, por ejemplo, dos placas de platino en una solución acuosa de vitriolo azul. Esta combinación, como ya se ha indicado, no crea f.e.m. alguna; la creará cuando introduzcamos en el electrólito dos conductores *diferentes* de primera clase.

Pero hagamos pasar por nuestra solución de vitriolo azul con electrodos de platino, una corriente conectando los electrodos a cualquier manantial exterior de f.e.m., por ejemplo, a una pila. En este caso, en el electrodo de platino que sirve de cátodo, se deposita cobre, y en el del ánodo, el ion SO_4^{--} ; este ion entra en reacción con el agua formando ácido sulfúrico (H_2SO_4) y desprendiendo oxígeno en el electrodo.

Como consecuencia de ello se altera la simetría de los electrodos: uno de ellos resultará cubierto de una capa de cobre, y el otro, de una película de oxígeno. En este momento, los electrodos sumergidos en la solución no serán iguales y formarán una pila, con su f.e.m. \mathcal{E} , denominada *pila de polarización*.

Si la desconectamos de la fuente exterior de f.e.m. y cerramos el circuito con una resistencia cualquiera, la pila nos dará una corriente que fluirá hasta que no se restablezca el equilibrio de los electrodos, es decir, hasta que no se descargue la pila debido a las reacciones en sentido inverso que se producen en la misma.

Una alteración análoga de la simetría primitiva que tienen los electrodos del mismo material, se efectuará cada vez en la electrólisis de soluciones. El cambio que se produce en los electrodos en este caso, se denomina *polarización de los electrodos*, y la f.e.m. que se crea, f.c.m. de *polarización*. En la realidad, la polarización no siempre se desarrolla de la manera inversa indicada: después de

descargar la pila, el estado inicial puede que no se haya restablecido por completo.

La existencia de una f.e.m. de polarización nos conduce a una serie de importantes conclusiones.

En primer lugar podemos examinar la cuestión de cómo se puede aplicar la ley de Ohm a los electrólitos.

Al pasar una corriente por un conductor de primera clase, la intensidad I de la corriente, la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ en los extremos del conductor y su resistencia R se relacionan, según

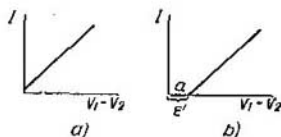


Fig. 147. Dependencia entre la intensidad de la corriente I y la diferencia de potencial: a) conductor de primera clase, b) conductor de segunda clase (electrólito).

a ley de Ohm, de la manera siguiente:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R}, \quad (1)$$

le donde la relación entre la intensidad de la corriente y la diferencia de potencial, gráficamente se representará por una recta que pase por el origen de coordenadas (fig. 147, a).

Al pasar una corriente por un electrólito, la diferencia de potencial de los electrodos $V_1 - V_2$ (que consideramos hechos del mismo material) solamente en el primer momento será igual al producto IR ; al cabo de un intervalo de tiempo, debido a la polarización de los electrodos, para mantener la misma intensidad I de la corriente habrá que aplicarle una diferencia de potencial

$$V_1 - V_2 = IR + \mathcal{E}'. \quad (2)$$

En correspondencia con ello, la dependencia entre la intensidad I de la corriente y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ se expresará con la ecuación:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R} - \frac{\mathcal{E}'}{R}, \quad (3)$$

es decir, gráficamente no se representará con una recta que pase por el origen de coordenadas, como en el caso de la ley de Ohm habitual expresada por la (1), sino con una recta que corta al eje de abscisas en el punto a de coordenada igual a \mathcal{E}' (fig. 147, b).

El trabajo realizado por la corriente que pasa por el electrólito durante un tiempo t , según la ecuación (2), será

$$A = I (V_1 - V_2) t = I^2 R t + \mathcal{E}' I t, \quad (4)$$

pero $I^2 R t$ es la cantidad de calor Q desprendida del electrólito, de donde

$$A = Q + \mathcal{E}' I t \quad (5)$$

es decir, además del trabajo invertido en el desprendimiento del calor Q , en la *electrólisis se realiza otro trabajo complementario* $A' = \mathcal{E}' I t$.

La corriente eléctrica no produce la descomposición del electrólito. El soluto se disocia en iones en el proceso de disolución. Al pasar la corriente solamente se depositan iones en los electrodos. No obstante, ya en el § 164 hemos visto que entre el conductor sumergido en el electrólito y el mismo electrólito surge una diferencia de potencial, debida a la cual sobre los iones próximos al electrodo actúan fuerzas eléctricas. Para depositarse en el electrodo, los iones deben vencer cierta barrera potencial. Precisamente para salvar esta barrera potencial se invierte el trabajo $A' = \mathcal{E}' I t$. El trabajo invertido en el desprendimiento del calor de Joule-Lenz $Q = I^2 R t$, se puede hacer lo pequeño que se quiera; para ello solamente hay que hacer muy pequeña la resistencia R , lo cual se puede conseguir utilizando grandes electrodos y colocándolos muy cerca uno de otro. Pero no se puede prescindir por completo del trabajo A' : su valor lo determina la composición del electrólito y la sustancia de que se hacen los electrodos. La magnitud \mathcal{E}' es igual a la f.e.m. de polarización solamente en los casos cuando la polarización de los electrodos es reversible. Sin embargo, en la mayoría de los casos esta magnitud es mayor que la f.e.m. de polarización. Para que empiece el proceso de precipitación de los iones dados en el electrodo, se necesita cierta "sobretensión". Esta sobretensión puede llegar a ser de varias décimas de voltio. Así, en el caso de la polarización reversible de los electrodos, para comenzar la *electrólisis* de una solución acuosa de ácido sulfúrico, se necesitaría una diferencia de potencial en los electrodos de 1,22 V; sin embargo, en la realidad, siendo los electrodos de platino puro, la *electrólisis* (que en este caso conduce a la descomposición del agua) empieza solamente a 1,64 V.

La diferencia de potencial de los electrodos a que empieza la precipitación de los iones dados, se denomina *tensión* (o *potencial*) *de descomposición*. La diferencia de tensiones de descomposición para distintos iones permite separar de una solución que contenga diferentes iones de un mismo signo (por ejemplo, iones Cu^+ y Zn^+), iones de una misma clase. Esta circunstancia es de gran importan-

cia en la aplicación técnica de la electrólisis para obtener metales puros.

La segunda consecuencia que se deduce de la existencia de la polarización de los electrodos, que estamos examinando en este párrafo, es el descenso de la f.e.m. de la pila después de empezar a funcionar. Al cerrar el circuito exterior de la pila con una resistencia, por la pila pasa una corriente y se produce la descomposición del electrólito, con lo cual los electrodos se polarizan y se crea una f.e.m. de polarización que disminuye la f.e.m. inicial \mathcal{E} de la pila. Además, los cambios que se producen en la pila, aumentan su resistencia interna. Por ejemplo, cuando se desprenden en uno de los electrodos burbujas de hidrógeno, la resistencia interna de la pila aumenta en mucho.

Para evitar la acción nociva de la f.e.m. de polarización, la pila debe ser una combinación de conductores de primera y de segunda clase que no permita la polarización de los electrodos. En la *pila Daniell* se consigue esto colocando las placas de cobre y de zinc en distintas soluciones separadas con una membrana porosa (fig. 104). Con ello, al funcionar la pila se produce solamente una disolución de la placa de zinc y una sedimentación de cobre en la placa de cobre, lo cual no conduce a ningún cambio de las sustancias de las propias placas. No obstante, la inevitable difusión de las soluciones a través de la membrana porosa, limita el tiempo de funcionamiento de la pila Daniell y la hace poco útil.

En la *pila de Leclanché*, el hidrógeno que se desprende en las proximidades del cátodo, reacciona con el bióxido de manganeso, con lo cual se evita la polarización del electrodo de carbón.

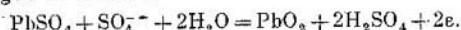
Respecto a la compleja construcción de la pila patrón (§ 167), hay que decir que con esta combinación de electrodos y electrólitos prácticamente se evita la polarización. La fuerza electromotriz de una pila patrón no varía con el tiempo en su funcionamiento.

§ 180. Aplicaciones técnicas de la electrólisis. 1. Acumuladores. Como hemos visto en el § 179, dos electrodos metálicos iguales sumergidos en un electrólito se polarizan al pasar por ellos una corriente y forman una pila que, por cierto tiempo, puede servir de manantial de corriente. De esta manera, construyendo un sistema de dos conductores iguales de primera clase y uno de segunda (electrólito), obtenemos un *acumulador*, es decir, un aparato capaz de acumular energía eléctrica.

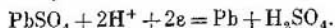
No obstante, para que el acumulador resulte prácticamente útil debe satisfacer dos condiciones: a) la polarización de los electrodos debe ser estable, b) los procesos (reacciones) que transcurren en el acumulador deben ser reversibles. La primera condición es necesaria para que el acumulador no se descargue por sí solo cuando no

suministre corriente; la segunda, para que no se produzcan cambios que le hagan inservible en el funcionamiento ulterior.

El primer acumulador técnico estaba compuesto de dos placas de plomo sumergidas en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Las placas de plomo, reaccionando con el ácido sulfúrico, se cubren de una capa superficial de sulfato de plomo $PbSO_4$. Al hacer pasar una corriente de un generador por un acumulador (carga del acumulador), los iones negativos SO_4^{2-} se desplazan hacia el ánodo y transforman el sulfato de plomo en bióxido de plomo (óxido pulga) según la fórmula:



Los iones positivos de hidrógeno se desplazan hacia el cátodo y reducen el sulfato según la fórmula:



De esta manera se crea una marcada asimetría de los electrodos: uno de plomo y el otro de bióxido de plomo. En este momento el acumulador está "cargado" y se convierte en una pila generadora de corriente.

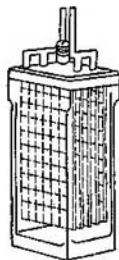


Fig. 148. Acumulador de plomo.

Al ceder la corriente a un circuito exterior, *el acumulador se descarga*, y las reacciones se realizan en sentido inverso. Al final de la descarga, ambas placas resultan cubiertas de una misma capa de sulfato de plomo, y la f.e.m. del acumulador se reduce hasta cero.

El acumulador descrito no es rentable porque las reacciones que se producen solamente atañen a las superficies de las placas, por eso la energía acumulada es insignificante. El acumulador se descarga muy pronto. Para aumentar la *capacidad del acumulador*, es decir, la cantidad de energía retenida, se recurre a diferentes métodos. En los acumuladores actuales de plomo (fig. 148), el electrodo positivo es una placa estriada de plomo, cuya superficie se forma cargándola y descargándola varias veces. El electrodo negativo tiene forma de parrilla de plomo, cuyas celdas se cubren de una pasta de óxido de plomo. Al cargarlo, el óxido de plomo se reduce y se forma plomo. La fuerza electromotriz de un acumulador de éstos, al cargarlo se eleva primeramente hasta 2,1 V, después se conserva durante mucho tiempo constante y al final de la carga se eleva rápidamente hasta 2,7 V. Después de esto, cesan las reacciones en los electrodos y empiezan a desprenderse violentamente burbujas de gas: se dice que el acumulador "hierve". Con ello se termina la carga del acumulador. En la descarga, el proceso va en sentido inverso:

primeramente la f.e.m. desciende rápidamente desde 2,7 V hasta 2,1 V, después se mantiene mucho tiempo constante. Al final de la descarga, la f.e.m. de nuevo empieza a disminuir. Por lo común no se deja que descienda del valor de 1,85 V, ya que si se descarga más, empieza un proceso irreversible de formación de sulfato de plomo, con lo cual se estropea el acumulador.

Se llama *capacidad de un acumulador* la cantidad de electricidad que suministra al descargarlo desde 2,7 V hasta 1,85 V. Esta capacidad generalmente se mide en *amperios horas* (1 amperio hora = 3 600 culombios).

El *rendimiento* de un acumulador es la relación entre la energía que cede al descargarlo y la energía invertida en su carga. El rendimiento de los acumuladores actuales de plomo llega a ser de 80%.

Según sean las exigencias técnicas, los acumuladores se agrupan en baterías de diferentes dimensiones. Las grandes baterías de acumuladores tienen una capacidad de centenares y millares de amperios horas y suministran una f.e.m. de centenares de voltios. La aplicación técnica de los acumuladores es muy diversa.

En la actualidad, junto a los acumuladores de plomo, se utilizan *acumuladores alcalinos ferro-níquel*. El cátodo de estos acumuladores es de placas de hierro poroso. El ánodo es de hidróxido de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. El electrolito es una solución alcalina (KOH). Los acumuladores ferro-níquel poseen una f.e.m. $\mathcal{E} = 1,45$ V; su rendimiento es menor que el de los acumuladores de plomo sin pasar de un 60%; pero son más ligeros que los de plomo, más sencillos en su manejo y capaces de soportar durante breves momentos corrientes muy intensas (los acumuladores de plomo se estropean si las corrientes de descarga son muy intensas).

2. Electrometalurgia. La electrólisis se utiliza para distintos fines en la metalurgia. El más extendido es la obtención de aluminio y de cobre puro.

El cobre obtenido en la fundición de minerales, generalmente contiene azufre (CuS y Cu_2S). De este cobre se hacen los ánodos; el electrolito es una solución de ácido sulfúrico. En este caso, en el cátodo se deposita cobre bastante puro (llamado "cobre electrolítico").

El aluminio utilizado en la técnica moderna se obtiene enteramente de la electrólisis de sus sales fundidas. El electrolito es un fluoruro doble de aluminio y sodio (criolita) con alúmina*). Los electrodos son láminas de carbón. El fluoruro se mantiene fundido debido al calor desprendido al pasar la corriente. Las fábricas de producción de aluminio suelen estar cerca de las centrales hidro-

*) En la mayoría de los casos, la materia prima para la obtención del aluminio es la *bauxita*, mineral que contiene un 50–60% de alúmina (Al_2O_3).

léctricas, que son manantiales de energía eléctrica barata. A través de los crisoles en que se produce la electrólisis, se hace pasar una corriente de decenas de millares de amperios.

Por electrólisis también se obtienen el magnesio, el sodio y otros metales alcalinos.

3. *Galvanoplastia*. B. Yakobi (Moritz Hermann von Jacobi), académico de la Academia de Ciencias de Petersburgo, fue el primero en utilizar en 1837 la electrólisis para obtener objetos de cobre en relieve de delgadas películas; el proceso descubierto por Yakobi se denominó *galvanoplastia*. Primeramente se hace un modelo de cera o de otro material plástico del objeto que se desea, y se recubre de grafito para comunicarle conductibilidad. Este modelo se utiliza como cátodo en un baño electrolítico de vitriolo azul; el ánodo es una placa de cobre. En el modelo se deposita una película de cobre, cuyo espesor depende de la duración de la electrólisis. Después, la película obtenida se puede separar del modelo.

La electrólisis se utiliza también para cubrir un objeto de material dado con una capa de otro material cualquiera (metal). De esta manera se ha extendido el niquelado electrolítico. La galvanoplastia es de gran importancia en la técnica de preparación de los clichés para los grabados de los libros y de otros impresos.

4. *Obtención de delgadas superficies aislantes*. Al hacer pasar una corriente entre dos electrodos, uno de aluminio y el otro de plomo, sumergidos en una solución de un borato alcalino, la corriente pasará si el cátodo es de aluminio. Si hacemos el ánodo de aluminio, éste se cubrirá de una película muy delgada aislante de óxidos y la intensidad de la corriente disminuirá hasta cero. La película soporta una diferencia de potencial de 40 V.

La obtención de esta clase de películas se utiliza en la práctica para dos fines: 1º, para *rectificar la corriente alterna* (véase el § 237), y 2º, para la obtención de *condensadores de gran capacidad*. En este último caso, entre las delgadas películas de aluminio se coloca papel impregnado de electrolito. Al hacer pasar la corriente, una de las hojas de aluminio se cubre de una película aislante y de esta manera, esta hoja con el electrolito forma un condensador. Debido al pequeño espesor de la película aislante, la capacidad del condensador resulta muy grande. Prácticamente, estos *condensadores electrolíticos*, siendo de pequeñas dimensiones, pueden alcanzar capacidades de 10^{-2} F.

§ 181. *Conducción electrolítica de los sólidos*. Las moléculas de las sales se disocian en iones no sólo al disolver las sales, sino también al fundirlas. Como hemos visto en el párrafo anterior, la

electrólisis de las sales fundidas de aluminio, magnesio, sodio y otros metales, se utiliza en gran escala en la industria. La conducción electrolítica de estas sales fundidas, en realidad no se diferencia de la conducción de las soluciones. No obstante, las sales sólidas también revelan poseer conducción electrolítica. Un ejemplo característico de ello es la sal gema.

Como se sabe, los cristales de la sal gema son un modelo de la red cristalina iónica (véase el t. I, § 87). Los iones positivos de sodio y los negativos de cloro se distribuyen según los nudos de la red cúbica. A las temperaturas habituales, la sal gema es un buen aislador; pero a elevadas temperaturas, a partir de los 600°C , conservándose aún en estado sólido (la temperatura de fusión de la sal gema es de 780°C), revela cierta conductibilidad. Cubriendo con láminas metálicas dos caras opuestas del cristal de sal gema, aplicándoles una diferencia de potencial y calentando el cristal en un crisol, se puede observar el paso de corriente eléctrica a través del cristal. Una conducción análoga se observa en los cristales de los haluros de plata, en los de cloruro de plomo, etc.

P. Lukirski, S. Schúkarev y O. Trapéznikova demostraron que al pasar una corriente eléctrica por los cristales sólidos de sal gema, se cumple la ley de Faraday, lo cual es una demostración directa del carácter electrolítico de la conducción.

Esta conducción electrolítica del cristal sólido generalmente produce su destrucción. Así tenemos que en la electrólisis de la sal gema en caliente, en el cátodo se desprende sodio en forma de hilos de color violeta perceptibles a simple vista (la llamada arborescencia), que penetran en el cristal.

La conductibilidad de los cristales aumenta rápidamente con la temperatura. A grandes diferencias de potencial se produce la *perforación*, lo cual conduce a un gran aumento de la intensidad de la corriente. La perforación puede ser debida a un intenso campo eléctrico (de unos 10^6 V/cm), y a un calentamiento local del cristal; en este último caso se denomina perforación térmica. La teoría de la perforación térmica la han elaborado los científicos soviéticos N. Semiónov y V. Fok.

El proceso de desplazamiento de los iones a través de la red cristalina bajo la influencia de un campo eléctrico exterior aún no está del todo aclarado. La hipótesis más sencilla se reduce a considerar que, a elevadas temperaturas, la amplitud de las vibraciones de los iones alrededor de su posición de equilibrio es tan significativa que, solicitados por la fuerza eléctrica de un campo exterior, a veces algunos iones cambian de lugar con los vecinos. De otra parte, no obstante, hay que tener en cuenta que la red de cualquier cristal real se diferencia notablemente de la red continua ideal. En el interior del cristal hay muchas grietas microscópicas y otros defectos, los

cuales pueden desempeñar un papel importante en la conductibilidad del cristal.

Más determinado es el carácter electrolítico de la conducción de los cuerpos sólidos como el vidrio, que no poseen estructura cristalina, y más bien se pueden considerar líquidos de gran viscosidad, que sólidos. El vidrio corriente, a la temperatura ordinaria conduce mal la electricidad; pero al calentarlo, se transforma en un conductor relativamente bueno, con la particularidad de que esta conducción tiene carácter electrolítico.

El carácter electrolítico de la conducción del vidrio calentado se puede demostrar fácilmente. La parte inferior de una lámpara eléctrica con filamento de tungsteno (fig. 149), se introduce en una vasija de hierro con nitrato sódico (NaNO_3) fundido a la temperatura de unos 300°C . A esta temperatura, el vidrio aún se mantiene bastante sólido y no cede bajo la presión atmosférica. La vasija de hierro se une al polo positivo de un generador y el filamento de tungsteno de la lámpara, al negativo; además, el filamento se caldea alimentado por otro generador de corriente. En estas condiciones, el filamento es un manantial de electrones. Acelerados por el campo eléctrico, estos electrones crean una corriente entre el filamento y el vidrio de la lámpara. Después surge la conducción electrolítica

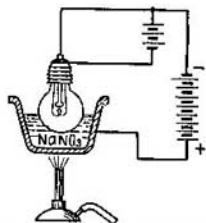


Fig. 149. Observación de la conducción electrolítica del vidrio.

del vidrio calentado y, por último, el circuito se cierra pasando la corriente por el nitrato sódico fundido y por la vasija de hierro. En el vidrio, en dirección hacia el cátodo, se desplazan los iones de sodio, y al cabo de cierto tiempo el interior de la lámpara se cubre de una capa brillante de sodio metálico.

Las observaciones sobre la conducción electrolítica de los cristales permiten determinar la movilidad de los iones. Resulta que en la electrólisis de los haluros de plata sólidos (AgCl , AgBr , AgI), se desplaza solamente el ion positivo de plata, mientras que los de los halógenos permanecen inmóviles. Un fenómeno análogo ocurre en la electrólisis de la sal gema (NaCl), donde a temperaturas no muy elevadas se desplaza solamente el ion Na^+ , y a temperaturas más elevadas empieza a desplazarse el ion Cl^- . En la electrólisis del cloruro de plomo (PbCl_2) se desplazan solamente los iones de cloro, mientras que los iones del metal permanecen inmóviles en la red cristalina. En el § 154 se ha indicado que ciertos compuestos sólidos, como por ejemplo el Cu_2O (semiconductores), revelan poseer conducción electrónica. Ahora vemos que las sales sólidas (NaCl , AgCl , etc.) poseen conducción iónica. Pero hay sustancias, como el

Cul y el Ag_2S , que poseen una conducción mixta: la electricidad en ellos es debida al desplazamiento de iones y de electrones.

§ 182. Paso de la electricidad a través de los gases. Los gases, a las presiones próximas a la atmosférica o mayores, son buenos aisladores. Esto significa que sus moléculas son neutras y que no tienen electrones libres u otros cualesquiera portadores de cargas. No obstante, si en la masa de un gas se crean de cualquier modo, iones (ionización del gas), se hace conductor.

La ionización de un gas se puede provocar térmicamente disociando sus moléculas en una llama, o exponiéndolo a la radiación de los rayos X, de los violeta o de las sustancias radiactivas. Esta conducción se denomina *conducción por agente ionizante*. Además, en los gases (sobre todo en los enra-

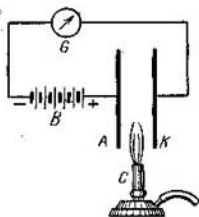


Fig. 150. Conductibilidad del aire en las proximidades de una llama.

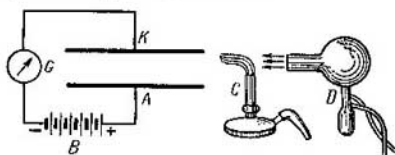


Fig. 151. Arrastre de iones por una corriente de aire.

recidos), se puede mantener la conducción a costa de los iones que se forman en las colisiones de las partículas que acelera el mismo campo eléctrico, origen de la corriente. Esta conducción se denomina *conducción propia*.

La conducción por agente ionizante de los gases se puede demostrar sencillamente. Entre las placas metálicas A y K (fig. 150), con ayuda de la batería B se crea un campo eléctrico de intensidad E . Debido a las buenas propiedades aisladoras del aire, en el circuito $ABGKA$ no se crea corriente y la aguja del galvanómetro G no se inclina. Si entre las placas se coloca la llama de un mechero C , a causa de los iones creados en la llama, el aire que hay entre las placas A y K se hace conductor y el galvanómetro G indica que en el circuito hay corriente.

Se puede demostrar que los iones creados en la llama tienen cierto tiempo (no muy corto) de vida. Para ello se colocan los electrodos A y K horizontalmente y el mechero C a cierta distancia de ellas (fig. 151). En este caso, los iones que se crean en la llama no vienen a parar al espacio que hay entre los electrodos y el aire en

este espacio conserva sus propiedades aisladoras. Pero si con ayuda de un pequeño ventilador *D* dirigimos la llama hacia este espacio entre los electrodos, entre éstos se crea una corriente. Esto demuestra que parte de los iones, por lo menos, conserva su carga mientras son trasladados por la corriente de aire desde el mechero hasta los electrodos. Según la distancia entre el mechero y los electrodos y según sea la velocidad de la corriente de aire, se puede determinar que la longevidad de los iones es de décimas de segundo.

Las corrientes creadas en las descargas por agentes ionizantes, generalmente son muy débiles, del orden de 10^{-6} — 10^{-12} A. Estas corrientes tan débiles se miden generalmente por métodos indirectos, con ayuda del electrómetro de filamento o el de cuadrantes. Se emplean dos métodos de éstos. Uno de ellos se denomina *método de afluencia*. El esquema de este método viene representado en la fig. 152. Entre las placas *A* y *K* se ioniza el aire por un método cualquiera y entre ellas se crea una corriente. *B* es una batería que crea entre las placas *A* y *K* un campo que acelera los iones; *C* y *D*, las cuchillas del

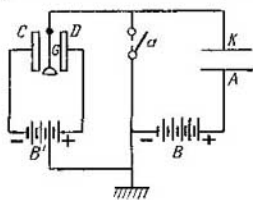


Fig. 152. Medición de corrientes débiles por el método de afluencia.

electrómetro de filamento; *G*, el hilo, cuya deformación (desviación) corresponde al potencial que se le comunica, y *B'* es la batería que crea esta diferencia de potencial entre las cuchillas del electrómetro. Si el conmutador *a* tiene la posición indicada en la fig. 152 por la línea de puntos, el hilo del electrómetro estará conectado a tierra *Z*, su potencial será igual a cero, por lo tanto no se deformará. Si con el conmutador *a* se desconecta el hilo de la tierra (esta posición del conmutador se representa en la fig. 152 con línea de trazo continuo), las cargas de la placa *K* afluirán hacia el hilo y éste empezará a deformarse. Supongamos que en el intervalo de tiempo *t*, cronómetro en mano, el potencial del hilo se ha elevado a *V*, por lo tanto, la carga *Q* que se le ha comunicado es

$$Q = CV,$$

donde *C* es la capacidad de todo el sistema formado por el electrómetro, las placas *A* y *K* y los hilos conductores. La *intensidad media de la corriente I* que fluye en el tiempo *t* entre las placas *A* y *K*, es

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{CV}{t}.$$

Conociendo *C* y midiendo *V* y *t* hallamos la intensidad de la corriente *I*. Por ejemplo, si la capacidad es $C=50 \text{ cm} \cong 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ F}$

y el hilo del electrómetro se ha cargado hasta alcanzar el potencial de 0,05 V en 27,5 seg, tendremos que

$$I = \frac{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 0,05}{27,5} \text{ A} = 10^{-13} \text{ A}.$$

Como se ve, este método permite medir corrientes muy débiles, pero tiene un inconveniente, que es el de indicar solamente la intensidad media de la corriente durante el tiempo observado t .

El segundo método se denomina *método de deformación constante*. Consiste en la medición, con ayuda del electrómetro, de la diferencia de potencial de los extremos de una resistencia R muy grande (fig. 153), con la cual se cierra el circuito de las placas A y K (las demás notaciones son las mismas que en la fig. 152). De la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ medida y de la resistencia R , se calcula la intensidad de la corriente I según la ley de Ohm:

$$I = \frac{V_1 - V_2}{R}.$$

Por ejemplo, si la resistencia es $R = 100 \text{ M}\Omega = 10^8 \Omega$ y la diferencia de potencial es $V_1 - V_2 = 0,01 \text{ V}$, la intensidad de la corriente será

$$I = \frac{0,01}{10^8} \text{ A} = 10^{-10} \text{ A}.$$

Debido a la poca inercia del hilo, este método nos permite medir prácticamente la intensidad de la corriente para el momento dado de tiempo. El inconveniente de este método consiste en la dificultad de realizar la medición exacta de una resistencia muy grande.

La conducción por agente ionizante en los gases a presiones próximas a la atmosférica y mayores, es una conducción iónica.

Si como resultado del proceso de ionización de las moléculas de un gas se desprenden electrones, estos últimos, en la mayoría de los casos, son atraídos inmediatamente por las moléculas y, de esta manera no permanecen libres, sino que forman iones moleculares negativos. Pero si las presiones son pequeñas, los electrones permanecen libres y, en este caso, la conducción del gas es de carácter electrónico.

§ 183. Teoría de la conducción de los gases por agente ionizante. Esta teoría es análoga a la de la conducción en el seno de un electrólito (§ 178).

Supongamos que un agente ionizante, en la unidad de tiempo y en la unidad de volumen del gas crea Δn_0 iones de cada signo. El

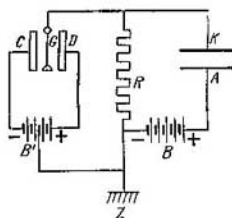


Fig. 153. Medición de corrientes débiles por el método de deformación constante.

proceso inverso, *recombinación* de iones, es proporcional al número de iones positivos y negativos por unidad de volumen.

Supongamos que en el momento dado, en la unidad de volumen de un gas hay n_0 iones positivos y otros tantos negativos, entonces, el número de iones que se recombinan por unidad de volumen en la unidad de tiempo será

$$\Delta n'_0 = \gamma n_0^2,$$

donde γ es el coeficiente de recombinación.

La condición de equilibrio consiste en la igualdad del número de iones creados de nuevo Δn_0 y el de iones que desaparecen $\Delta n'_0$. Esta condición se escribe de la manera siguiente:

$$\Delta n_0 = \gamma n_0^2. \quad (1)$$

De aquí que el número de iones (de un signo) n_0 que hay en las condiciones dadas en la unidad de volumen, sea

$$n_0 = \sqrt{\frac{\Delta n_0}{\gamma}}. \quad (2)$$

Supongamos que el gas ionizado se halla entre dos electrodos planos paralelos entre los cuales se crea un campo eléctrico de intensidad E . Bajo la influencia de este campo, los iones se desplazan y crean una corriente. Los iones que alcanzan a llegar a los electrodos, le ceden su carga. Así que, en este caso, la desaparición de iones se produce no sólo a costa de la recombinación en el interior del volumen del mismo gas, sino también a costa de la neutralización de los iones en los electrodos. Los iones alcanzarán los electrodos, además, debido a la difusión; pero en nuestro estudio ulterior despreciaremos este efecto.

Sea I la intensidad de la corriente entre los electrodos; entonces, en el tiempo t se trasladará una carga $Q = It$, y, por consiguiente, el número de iones de un mismo signo que alcance el correspondiente electrodo y le ceda su carga, en el tiempo t , será It/q , y en la unidad de tiempo, será I/q , donde q es la carga de un ion. Sea S el área de cada una de las placas de los electrodos y l , la distancia entre los mismos. En este caso, el volumen del gas comprendido entre las placas será igual a Sl y, por consiguiente, como resultado del paso de la corriente, el número de iones que se escapan por unidad de tiempo de la unidad de volumen del gas será igual a

$$\Delta n''_0 = \frac{I}{qSl}.$$

Observando que I/S es igual a la densidad de corriente i , esta última ecuación la escribiremos de la siguiente manera:

$$\Delta n''_0 = \frac{i}{ql}.$$

Si hay corriente, la condición de equilibrio no se expresará por la ecuación (1), sino por la necesidad de que el número de iones nuevamente formados Δn_0 sea igual al número total de iones desaparecidos $\Delta n_0' + \Delta n_0''$, de donde

$$\Delta n_0 = \gamma n_0^2 + \frac{i}{qT}. \quad (3)$$

Veamos dos casos límites. Supongamos en primer lugar que la densidad de la corriente es tan pequeña que

$$\frac{i}{qT} \ll \gamma n_0^2, \quad (4)$$

es decir, que el número de iones arrastrados por la corriente se pueda despreciar por ser pequeño en comparación con el de los que desaparecen debido a la recombinación. En este caso volvemos de nuevo a la ecuación (1) y a la (2), que es una consecuencia de la primera, donde vemos que el número de iones n_0 por unidad de volumen de gas es constante. Sea u_+ la velocidad de los iones positivos y u_- la de los negativos. En la unidad de tiempo, al cátodo llegarán $n_0 u_+ S$ iones positivos. Al mismo tiempo, del cátodo saldrán $n_0 u_- S$ iones negativos, con lo cual, en las proximidades del cátodo quedan $n_0 u_- S$ iones positivos no pares. Debido a ello, el número total de iones positivos que se depositan por unidad de tiempo en el cátodo, será de $n_0 (u_+ + u_-) S$; otros tantos iones negativos se depositarán en el ánodo en la unidad de tiempo. Por consiguiente, para la densidad de corriente i , tenemos que:

$$i = q n_0 (u_+ + u_-). \quad (5)$$

Razonando análogamente a como lo hemos hecho al examinar el movimiento de los iones en el electrólito (§ 178), podemos considerar que la velocidad del movimiento uniforme de los iones es proporcional a la intensidad del campo E :

$$u_+ = u_+^0 E, \quad u_- = u_-^0 E;$$

donde las magnitudes u_+^0 y u_-^0 son las *movilidades de los iones gaseosos*, y numéricamente son iguales a las velocidades de los iones cuando la intensidad del campo es igual a la unidad. Colocando en la (5) los valores de las velocidades de los iones u_+ y u_- en función de las movilidades, obtenemos que

$$i = q n_0 (u_+^0 + u_-^0) E. \quad (6)$$

Como las magnitudes q , u_+^0 y u_-^0 son constantes a las condiciones dadas del experimento, y n_0 también la consideramos constante, si la densidad de la corriente es muy pequeña; resulta que toda la

magnitud $\sigma = qn_0 (u_+^0 + u_-^0)$ también será constante y, por consiguiente, la ecuación (6) expresará la ley de Ohm:

$$i = \sigma E,$$

donde σ es la conductibilidad del gas. Recalquemos otra vez que la ley de Ohm para la conducción del gas por agente ionizante es justa solamente, si la densidad de la corriente i es muy pequeña. El criterio de qué densidad de corriente i se puede considerar suficientemente pequeña lo da la desigualdad (4). Más adelante daremos a esta desigualdad otra definición.

Veamos ahora el segundo caso límite, cuando la densidad de la corriente i es tan grande, que todo el decremento de iones venga determinado, de hecho, por su neutralización en los electrodos, mientras que el decremento debido a la recombinación se pueda despreciar, es decir, cuando

$$\gamma n_0^2 \ll \frac{i}{ql}.$$

Entonces, la ecuación (3) adquirirá la forma:

$$\Delta n_0 = \frac{i}{ql}. \quad (7)$$

Llamando i_s a la densidad de la corriente que satisface la ecuación (7), tenemos que

$$i_s = \Delta n_0 ql. \quad (8)$$

De la ecuación (8) se deduce que la densidad de la corriente i_s no depende de la intensidad del campo E ni, por consiguiente, de la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ de los electrodos. La densidad i_s de la corriente es la máxima posible para las condiciones dadas (de Δn_0 , q y l) y se denomina *densidad de la corriente de saturación*. De la ecuación (8) se saca una conclusión que puede parecer algo inesperada, a saber, que la densidad de la corriente de saturación i_s es tanto mayor, cuanto mayor sea l , es decir, cuanto más distanciados estén los electrodos. Pero esta conclusión es justa, si la ionización se realiza en todo el espacio que hay entre los electrodos y, por consiguiente, en un espacio tanto mayor, cuanto mayor sea la distancia entre los electrodos l . Así tenemos que si l es muy grande, el número total de iones que se crean, es mayor, a lo cual se debe el aumento de la densidad de la corriente de saturación i_s .

Para los casos comprendidos entre los dos casos límites examinados, el aumento de la intensidad de la corriente I con la diferencia de potencial es más lento que el exigido por la ley de Ohm. Resumiendo podemos decir que en la descarga por agente ionizante en gases, si la intensidad de la corriente I es mucho menor que la de la

corriente de saturación I_s , se cumple la ley de Ohm: la intensidad de la corriente I aumenta proporcionalmente a la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ de los electrodos; si es grande la diferencia de potencial $V_1 - V_2$, la ley de Ohm no se cumple y la corriente adquiere el valor de saturación. El carácter general de dependencia entre la intensidad de la corriente I y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ aplicada a los electrodos viene representado gráficamente por la curva abc de la

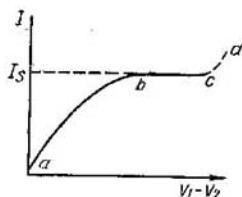


Fig. 154. Dependencia entre la intensidad de la corriente I y la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ en el caso de conducción por agente ionizante.

fig. 154. Si la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ es muy grande, se produce una chispa (perforación) y la intensidad de la corriente aumenta bruscamente (línea de puntos cd de la curva). La existencia de una corriente de saturación en la conducción de los gases por agente ionizante la estableció A. Stoliétov, el cual observó, a través de un gas a poca presión, la descarga surgida debido a los electrones emitidos por el cátodo al ionizarlo con rayos ultravioleta.

Examinemos, además, la distribución de la caída de potencial entre electrodos planos paralelos cuando entre éstos hay un gas ionizado.

Si no hay ionización, según lo dicho en el § 128, la intensidad E del campo en todos los puntos que hay entre los electrodos, es constante y el potencial V disminuirá uniformemente al pasar del electrodo positivo al negativo. Trazando el eje OX perpendicularmente a los electrodos y situando el origen de coordenadas en el plano del electrodo positivo, tenemos que la distribución del potencial V en el espacio entre los electrodos vendrá representada por la recta V_1V_2 (fig. 155).

Si la ionización es uniforme en todo el espacio comprendido entre los electrodos, es decir, cuando en cada unidad de volumen hay la misma cantidad de iones positivos y negativos, el gas, en cualquier volumen grande en comparación con las dimensiones moleculares, será neutro y la distribución macroscópica del potencial seguirá siendo rectilínea. No ocurrirá lo mismo, si hay corriente. En este caso, en las proximidades del ánodo habrá un exceso de iones negativos, y en las proximidades del cátodo, un exceso de iones positivos. En los electrodos se crean unas densidades volumétricas de carga ρ , cuya distribución se representa por la curva I en la fig. 156. La presencia de densidades volumétricas de carga varía la intensidad del campo E , la cual ya no será constante en todo el espacio entre los electrodos.

Según lo dicho en el § 132, la intensidad del campo E está relacionada con la densidad de las cargas mediante la ecuación:

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 4\pi\rho,$$

que, para el caso dado cuando E solamente depende de la coordenada x_1 , adquiere la forma:

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi\rho. \quad (9)$$

En el espacio alejado de los electrodos (región ab de la fig. 156), donde $\rho=0$, según la ecuación (9), la derivada de E respecto a la coordenada es igual a cero, es decir, la propia intensidad del campo E es constante. En las proximidades de los electrodos, donde ρ es diferente de cero, también será distinta de cero la derivada dE/dx ; de lo cual se deduce que la intensidad del campo E varía con la

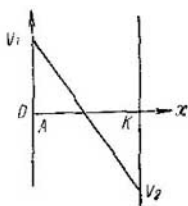


Fig. 155. Distribución del potencial V entre los electrodos cuando no hay ionización.

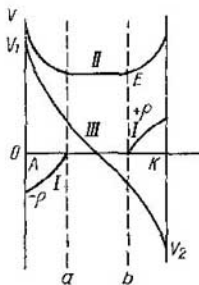


Fig. 156. Distribución entre los electrodos: I, de las densidades volumétricas de carga ρ ; II, de la intensidad del campo E ; III, del potencial.

coordenada x . Como en las proximidades del ánodo ρ es negativa, según la (9) resultará también negativa dE/dx , es decir, E disminuirá a medida que nos alejemos del ánodo. En las proximidades del cátodo ρ es positiva y aquí aumentará E . En definitiva tenemos la distribución de la intensidad del campo E en el espacio entre los electrodos representada por la curva II de la fig. 156.

Por último, examinemos la distribución del potencial V . El potencial V está relacionado con la intensidad del campo mediante la ecuación $E = -\frac{dV}{dx}$ (véase el § 131), de donde, como en el caso que examinamos la normal n coincide con el eje OX ,

$$-\frac{dV}{dx} = E.$$

De aquí obtenemos que, en la región ab en que no hay densidades volumétricas de carga y E es constante, será constante también la derivada dV/dx , es decir,

habrá una caída uniforme de potencial. En las proximidades de los electrodos, donde E es mayor que en los lugares alejados de los mismos, la caída de potencial será mayor. La variación general del potencial en el espacio entre los electrodos viene representada por la curva III de la fig. 156.

§ 184. **Determinación experimental de los coeficientes de recombinación y de movilidad de los iones gaseosos.** El coeficiente de recombinación γ y el de movilidad de los iones u^0 se pueden determinar experimentalmente de varias maneras.

Veamos los métodos más directos para determinarlos.

Los coeficientes de recombinación γ para diferentes gases fueron medidos por primera vez al determinar el número de iones de un chorro de gas a diferentes distancias de donde se produce la ionización.

Al cesar la acción del agente ionizante, el número de iones n_0 por unidad de volumen empieza a disminuir con el tiempo debido a su recombinación. Sea n el número de iones por unidad de volumen en el momento t de tiempo dado. Si llamamos $-dn$ al número de iones que desaparecen debido a la recombinación en un pequeño intervalo de tiempo dt , el número de iones que desaparecen por unidad de tiempo será $-\frac{dn}{dt}$; pero, según la definición del coeficiente de recombinación, este número de iones deberá ser igual a γn^2 , donde γ es el coeficiente de recombinación:

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n^2 \text{ o } \gamma dt = -\frac{dn}{n^2}. \quad (1)$$

Contemos el tiempo t a partir del momento en que cesa la acción del agente ionizante. Entonces, para obtener en forma explícita la dependencia entre el número de iones n y el tiempo t , hay que integrar la expresión (1) en los límites desde $t=0$ hasta determinado momento t :

$$\int_0^t \gamma dt = -\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2},$$

donde n_0 es el número de iones por unidad de volumen en el momento en que ha cesado la acción del agente ionizante, y n , el correspondiente al cabo del intervalo t . Integrando obtenemos:

$$\gamma t = \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}, \quad (2)$$

de donde hallamos que

$$n = \frac{n_0}{1 + \gamma n_0 t}. \quad (3)$$

La ecuación (3) expresa la ley del decremento del número de iones n con el tiempo después de cesar la acción del agente ionizante.

Las mediciones experimentales para determinar el número de iones en el chorro de un gas a diferentes distancias de la región donde se produce la ionización, se basan en la ecuación (2). En cierto volumen limitado se produce una ionización. A través de este volumen se hace pasar un chorro de gas. A la distancia d del lugar de ionización se coloca el electrodo conectado a uno de los polos de una batería, cuyo otro polo está conectado a tierra. Debido al campo eléctrico que surge en las proximidades del electrodo, a éste van a parar iones de un mismo signo. Si el campo es bastante intenso, el número de iones que en la unidad de tiempo van a parar al electrodo, es igual al número de iones contenidos en el volumen de gas que pasa junto al electrodo por unidad de tiempo, es decir, es igual a nSv , donde S es el área del electrodo y v , la velocidad del chorro. De resultas de ello, al electrodo se le comunicará una carga $Q = nSvq$, donde q es la carga de un ion.

Las mediciones se efectúan a dos distancias diferentes d_1 y d_2 . Supongamos que a la distancia d_1 se ha medido la carga

$$Q_1 = n_1 S v q,$$

y a la distancia d_2 , la carga

$$Q_2 = n_2 S v q.$$

Según la fórmula (2)

$$\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_0} = \gamma t_1 \quad \text{y} \quad \frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_0} = \gamma t_2,$$

donde t_1 y t_2 son los intervalos de tiempo necesarios al chorro de gas para desplazarse de la región de ionización a los respectivos lugares de las posiciones primera y segunda del electrodo.

De aquí tenemos que

$$\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} = \gamma (t_2 - t_1), \quad \text{pero} \quad t_2 - t_1 = \frac{d_2 - d_1}{v},$$

donde v es la velocidad del chorro. Por consiguiente,

$$\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} = \gamma \frac{d_2 - d_1}{v}.$$

Sustituyendo n_2 y n_1 por sus valores en función de Q_1 y Q_2 , hallamos que

$$\left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right) S v q = \gamma \frac{d_2 - d_1}{v},$$

de donde obtenemos que

$$\gamma = S q \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right) \frac{v^2}{d_2 - d_1}. \quad (4)$$

Midiendo Q_1 , Q_2 y v , y conociendo S , q y d_2-d_1 , por la fórmula (4) hallamos el coeficiente de recombinación γ .

El coeficiente de recombinación γ se determina de la relación $\gamma = \frac{\Delta n_0'}{n_0^2}$, donde $\Delta n_0'$ es el número de iones que desaparecen por unidad de volumen en la unidad de tiempo, y n_0 , el número de iones por unidad de volumen. Por consiguiente, la dimensión de γ será L^3T^{-1} y se puede medir en $\text{cm}^3\text{seg}^{-1}$. Los valores de γ para diferentes gases se dan en la tabla VIII.

Tabla VIII
Coeficiente de recombinación (en $\text{cm}^3\text{seg}^{-1}$) a la presión de 1 atm y a la temperatura de 18° C

Gas	$\gamma \cdot 10^4$
Aire	1,67
Oxígeno	1,61
Hidrógeno	1,44
Oxido de carbono Co	0,87

El coeficiente γ depende muy poco de la presión, disminuyendo solamente a presiones muy bajas. Con el aumento de la temperatura, γ disminuye.

Para tener idea del orden de las magnitudes con que hay que operar en la conducción por agente ionizante y en la ionización de los gases, resolvamos unos cuantos ejemplos.

Ejemplo 1. Entre dos electrodos planos de área $S=100 \text{ cm}^2$ cada uno y que se hallan a la distancia $l=5 \text{ cm}$ uno de otro, se observa, al ionizar el gas mediante los rayos X, una corriente de saturación $I_s=10^{-7} \text{ A}$.

Determinar el número de pares de iones Δn_0 creados por los rayos X en 1 cm^3 durante 1 seg. y el mayor número posible de pares de iones n_0 en 1 cm^3 . Los iones creados se consideran monovalentes.

Solución. La densidad de la corriente de saturación i_s será

$$i_s = \frac{I_s}{S} = \frac{10^{-7}}{10^2} \text{ A/cm}^2 = 10^{-9} \text{ A/cm}^2.$$

La carga q de un ion (monovalente) es igual a $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, de donde, según a fórmula (8) del § 183, tenemos que

$$\Delta n_0 = \frac{i_s}{q l} = \frac{10^{-9}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 5} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{seg}^{-1} = 1,25 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{seg}^{-1}.$$

El mayor número posible de pares de iones n_0 en 1 cm^3 lo hallamos por la fórmula (2) del § 183:

$$n_0 = \sqrt{\frac{\Delta n_0}{\gamma}}.$$

Tomando, en correspondencia con la tabla VIII, para el aire $\gamma = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{seg}^{-1}$, tenemos que

$$n_0 = \sqrt{\frac{1,25 \cdot 10^{19}}{1,67 \cdot 10^{-6}}} \text{ cm}^{-3} \cong 2,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}.$$

Como a la presión atmosférica en 1 cm^3 hay $2,7 \cdot 10^{19}$ moléculas de gas, en nuestro ejemplo, los rayos X son capaces de ionizar una 10^{-12} (billonésima) parte de todas las moléculas. Esta ionización es muy pequeña en comparación con el grado de ionización de los electrólitos, donde en las soluciones débiles se disocian en iones casi todas las moléculas del soluto.

Ejemplo 2. En el aire atmosférico, en las proximidades de la superficie terrestre, debido a la radioactividad del suelo y a la radiación cósmica, por término medio se crean 5 pares de iones por cm^3 en 1 seg. Determinar la corriente de saturación que se obtiene debida a esta ionización natural del aire entre dos electrodos planos de área $S = 100 \text{ cm}^2$ cada uno, situados a la distancia $l = 5 \text{ cm}$ uno de otro.

Solución. Según la fórmula (8) del § 483:

$$I_S = i_S S = \Delta n_0 q l S,$$

Considerando que los iones que se crean llevan una carga de $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, obtenemos que

$$I_S = 5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 5 \cdot 10^2 \text{ A} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ A}.$$

De esta manera resulta que el aire atmosférico posee, una sensible conducción natural por agente ionizante, aunque muy débil.

Ejemplo 3. Determinar en cuánto tiempo, en el aire ionizado por rayos X y después de cesar la acción de los rayos, el número de pares de iones disminuye dos veces debido a la recombinación.

El número inicial de iones se considera que es $n_0 = 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

Solución. Suponiendo en la fórmula (3)

$$n = \frac{n_0}{1 + \gamma n_0 t}$$

que el número de iones es $n = \frac{1}{2} n_0$, obtenemos la ecuación que determina el intervalo de tiempo $t = \tau$, durante el cual el número de iones disminuye dos veces debido a la recombinación:

$$\frac{1}{2} n_0 = \frac{n_0}{1 + \gamma n_0 \tau}, \text{ de donde } \tau = \frac{1}{\gamma n_0}.$$

Colocando aquí los valores de $n_0 = 10^6 \text{ cm}^{-3}$ y de $\gamma = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{seg}^{-1}$, obtenemos que

$$\tau = \frac{1}{10^6 \cdot 1,67 \cdot 10^{-6}} \text{ seg} = 0,6 \text{ seg}.$$

Así tenemos que al cabo de 0,6 seg en el gas quedará la mitad del número de iones que había al principio.

Ejemplo 4. Según las condiciones del ejemplo 1, determinar el diámetro eficaz de los iones.

Solución. Recordamos que se denomina diámetro eficaz el de las partículas que determina la longitud de su recorrido libre o el número de colisiones que sufren las partículas en la unidad de tiempo. Este número de colisiones se calcula considerando esferas rígidas a las partículas que chocan.

Según el ejemplo 1, en 1 cm³ de gas se crean $\Delta n_0 = 1,25 \cdot 10^9$ pares de iones por segundo. En las condiciones de equilibrio, otros tantos pares de iones deben desaparecer de 1 cm³ por segundo como consecuencia de la recombinación. Supongamos que los iones se neutralizan al chocar unos con otros.

Según lo dicho en el § 53 del t. I, la molécula sufre, como término medio, en la unidad de tiempo un número de colisiones igual a

$$\bar{z} = \sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 \bar{v} n_0,$$

donde σ es el diámetro eficaz de la molécula, \bar{v} , la velocidad media del movimiento térmico de la molécula, n_0 , el número de moléculas por unidad de volumen. Aplicando esta fórmula en la determinación del número de colisiones de los iones entre sí, deberemos considerar que n_0 es el número de pares de iones por unidad de volumen. El número total de colisiones que sufren todos los iones comprendidos en una unidad de volumen, será:

$$Z = \bar{z} n_0 = \sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 \bar{v} n_0^2.$$

Por la suposición establecida de que el número Z debe ser igual al número de pares de iones recombinados $\Delta n'_0$, tenemos que

$$\Delta n'_0 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \cdot \bar{v} n_0^2,$$

de donde

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Delta n'_0}{\sqrt{2} \cdot \pi \bar{v} n_0^2}}. \quad (5)$$

La velocidad del movimiento térmico de los iones es igual a la velocidad del movimiento térmico de las moléculas, es decir, para el aire a la temperatura de la habitación. $\bar{v} \approx 5 \cdot 10^4$ cm/seg. Colocando este valor de \bar{v} en la (5) y suponiendo, en correspondencia con los datos del ejemplo 1, que $\Delta n'_0 = 1,25 \cdot 10^9$ cm⁻³·seg⁻¹ y $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17}$ cm⁻³, obtenemos que

$$\sigma = \sqrt{\frac{1,25 \cdot 10^9}{1,41 \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 10^4 \cdot (2,7 \cdot 10^{17})^2}} \text{ cm} \approx 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

Los diámetros eficaces de las moléculas neutras son magnitudes del orden de $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm; así tenemos que los diámetros eficaces de los iones son aproximadamente 100 veces mayores. Esto es fácil de explicar: al poseer cargas de distinto signo, los iones se atraen recíprocamente por las fuerzas electrostáticas, lo cual acarrea un aumento del número de colisiones entre ellos y, por consiguiente, un aumento de sus diámetros eficaces.

Examinemos un método sencillo de determinación de la movilidad de los iones deteniéndolos con un chorro de gas. En el espacio entre las mallas A_1 y A_2 , el gas se somete a una ionización por un agente ionizante exterior cualquiera. Si la malla A_1 está cargada negativamente y la A_2 , positivamente, los iones negativos se desplazarán en dirección a la malla A_2 a una velocidad de $u = u^0 E$, donde u^0 es la movilidad de los iones y E , la intensidad del campo entre las mallas. La carga que llevan los iones a la malla A_2 se revela con ayuda del electrómetro. Si ahora empezamos a insuflar gas a través de la malla A_2 , en dirección a la A_1 , a la velocidad v (como

indican las flechas de la fig. 157), la velocidad de desplazamiento de los iones en dirección a la malla A_2 será $u_-^0 E - v$. A medida que aumente la velocidad v de insuflación del gas, la de desplazamiento de los iones se hará menor. Cuando $u_-^0 E - v$ sea igual a cero, los iones negativos dejarán de alcanzar la malla A_2 y el electrómetro cesará su carga. Así se puede establecer el momento en que se cumpla la relación $u_-^0 E = v$. Y de aquí se determina la movilidad de los iones negativos u_-^0 en función de v y de E .

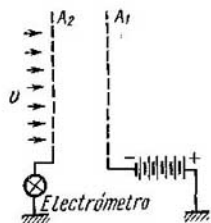


Fig. 157 Esquema de un método muy simple de determinación de la movilidad de los iones.

Variando los signos de las cargas de las mallas A_1 y A_2 se puede determinar exactamente de la misma manera la movilidad de los iones positivos u_+^0 .

Los resultados de las mediciones de las movilidades de diferentes iones a la presión del gas igual a una atmósfera se dan en la tabla IX.

La movilidad de los iones en amplios límites es inversamente proporcional a la presión p . La movilidad de los iones positivos no depende de manera sensible de la intensidad del campo E . La movilidad de los iones negativos tampoco depende de

E , si los valores de E no son muy elevados; pero a valores grandes de E esta dependencia aumenta con el aumento de E . Así tenemos que, para valores no muy grandes de E , es justa la suposición hecha en el § 183 de la proporcionalidad de la velocidad de los iones respecto a la intensidad del campo.

Tabla IX

Movilidad de los iones (en $\text{cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V}$) a la presión de $p = 1 \text{ atm}$ y a la temperatura de 18°C

Gas	u_+^0	u_-^0	$\frac{u_-^0}{u_+^0}$
Hidrógeno	5,91	8,26	1,4
Oxígeno	1,29	1,79	1,4
Nitrógeno	1,27	1,84	1,4
CO	1,10	1,14	1,0
Cloro	0,65	0,51	0,8

Hay que señalar que la movilidad de los iones, sobre todo de los negativos, depende en alto grado de las impurezas del gas. Una

insignificante cantidad de impurezas, por ejemplo, de oxígeno, varía la movilidad de los iones negativos en decenas, e incluso centenares, de veces. Así, para el helio a la presión de 1 atm, con pequeñas impurezas de oxígeno, $u_-^0 = 5,09 \text{ cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V}$ y $u_+^0 = 6,31 \text{ cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V}$. En el helio absolutamente puro, la movilidad de los iones positivos u_+ casi no varía, mientras que la de los iones negativos u_-^0 alcanza la enorme magnitud de $500 \text{ cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V}$. Esto se explica porque en el helio, en el proceso de ionización, surgen electrones libres, cuya movilidad es muy grande. Si hay impurezas de oxígeno, aunque sea en muy pequeña cantidad, los electrones se unen a las moléculas neutras de oxígeno y forman iones moleculares negativos con su relativamente pequeña movilidad.

Otro método de determinación de la movilidad de los iones consiste en lo siguiente. El gas se ioniza en las proximidades de la superficie del electrodo plano A_1 (fig. 158). Entre los electrodos paralelos A_1 y A_2 se crea un campo que varía periódicamente con el tiempo, de intensidad $E = E_0 \sin \frac{2\pi}{T} t$, donde t es el tiempo, T , el período, y E_0 , una magnitud constante. El electrodo A_2 está conectado con el electrómetro B . Veamos cómo se comportan los iones de un mismo signo de mayor movilidad; supongamos que son los negativos. En cada momento dado poseerán la velocidad $u_- = u_-^0 E$. Como la intensidad del campo E varía con el tiempo, también variará la velocidad u_- . Supongamos que en el primer semiperíodo, es decir, en el intervalo de tiempo desde $t=0$ hasta $t = \frac{T}{2}$, el campo E acelera los iones negativos en dirección al electrodo A_2 ; entonces, en el semiperíodo siguiente los desplazará en sentido contrario, hacia el electrodo A_1 . En el intervalo de tiempo desde $t=0$ hasta $t = \frac{T}{2}$, los iones recorrerán el trayecto:

$$s = \int_0^{T/2} u_-^0 E_0 \sin \frac{2\pi}{T} t dt = \frac{T}{\pi} u_-^0 E_0.$$

Si s es menor que la distancia d entre los electrodos, los iones creados en las proximidades del electrodo A_1 no llegarán al electrodo A_2 y el electrómetro B conectado con este electrodo no registrará ninguna desviación. Variando el período T se puede conseguir que se verifique la condición de que $s=d$, en que las cargas lleguen al electrodo A_2 , lo cual se revela por la desviación del electrómetro. Entonces

$$d = \frac{T}{\pi} u_-^0 E_0.$$

de donde, conocidas las magnitudes T , d y E_0 , se halla la movilidad u_-^0 buscada.

Si el período T se hace mayor aún, al electrodo A_2 empezarán a llegar también (en el segundo semiperíodo) los iones positivos, que, según lo supuesto,

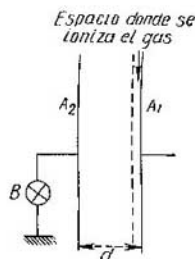


Fig. 158. Esquema del método de determinación de la movilidad de los iones.

son más lentos. En este caso, la desviación del electrómetro disminuye. De esta manera se puede hallar, además, la movilidad de los iones del otro signo.

Veamos un ejemplo numérico que determine la función que desempeña la movilidad de los iones.

Ejemplo. Determinar la conductibilidad σ del aire ionizado por rayos X de manera que en 1 cm^3 de aire haya, en las condiciones de equilibrio, $n_0 = 10^{17}$ pares de iones. La carga de los electrones se considera elemental.

Solución. Según la fórmula (6) del § 183 tenemos que

$$\sigma = qn_0 (u_+^0 + u_-^0).$$

Expresando la carga q en culombios, n_0 , en cm^{-3} y u_+^0 y u_-^0 , en $\text{cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V}$, obtendremos el valor de σ en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Considerando que el aire está constituido principalmente de nitrógeno, hallamos que, según la tabla IX, la suma de las movilidades de los iones es

$$u_+^0 + u_-^0 = 1,27 + 1,84 = 3,11 \text{ cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V}.$$

Y conociendo los valores de $n_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y de $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$, hallamos que

$$\sigma = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{17} \cdot 3,11 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cong 5 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Es interesante comparar este resultado con el de la conductibilidad de los metales. Para el cobre, según los datos de la tabla IV de la pág. 136 $\sigma = 6,4 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, de donde se ve que la conductibilidad del aire ionizado, en las condiciones del ejemplo aducido, aproximadamente es 10^{17} veces menor que la del cobre.

La conductibilidad de los electrolitos depende de su composición y concentración. Como ejemplo calculemos la conductibilidad del electrolito obtenido al disolver 2,92 g de sal común, NaCl, en 1 litro de agua.

En el § 85 del t. I se determinó, basándose en la presión osmótica, que en estas condiciones el 0,44 de todas las moléculas de NaCl disueltas se disociaban en iones. Esto significa que el número de pares de iones será el de 0,44 del número de moléculas disueltas. Como el peso molecular de NaCl es igual a 58, el número de moléculas disueltas por unidad de volumen será

$$n_0 = \frac{2,92 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{58 \cdot 1000} \text{ cm}^{-3} \cong 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3},$$

de donde el número de pares de iones n'_0 por unidad de volumen será

$$n'_0 = 0,44 \cdot 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cong 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

La conductibilidad σ del electrolito la determinamos utilizando la fórmula (5) del § 178:

$$\sigma = F\eta\alpha (u_+^0 + u_-^0) = n'_0 q (u_+^0 + u_-^0).$$

La suma de las movilidades de los iones Na^+ y Cl^- en el electrolito, según la tabla VII de la pág. 241, es

$$u_+^0 + u_-^0 = 0,000450 + 0,000677 \cong 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg} \cdot \text{V},$$

de donde

$$\sigma = 1,3 \cdot 10^{19} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cong 2,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Así tenemos que la conductibilidad del electrolito dado es aproximadamente 10^9 veces mayor que la conductibilidad del aire ionizado de nuestro ejemplo. Esta conductibilidad relativamente grande del electrolito se explica por la gran cantidad de iones por unidad de volumen: en 1 cm^3 del electrolito hay aproximada-

mente 10^{12} veces más iones que en 1 cm^3 de aire ionizado por rayos X; sin embargo, la movilidad de los iones del electrolito es mil veces menor que la de los iones gaseosos.

§ 185. Paso de la corriente electrónica a través del vacío. Como caso límite de conducción por agente ionizante se puede considerar la corriente electrónica a través del vacío, es decir, a través de un espacio en que la presión de los residuos de gas es tan pequeña, que la longitud del recorrido libre medio de los electrones es mayor que la distancia entre los electrodos. En el § 170 se ha visto que la corriente electrónica a través del vacío se puede crear con ayuda de un manantial de electrones como lo es la superficie caldeada de un metal.

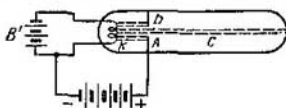


Fig. 159. Obtención del rayo catódico.

La corriente puramente electrónica obtenida en este caso entre el cátodo caliente y el ánodo no cumple la ley de Ohm. Como se ha indicado (pág. 208), para las corrientes de poca intensidad I en comparación con la corriente de saturación I_s , se cumple la fórmula de Bogoslavski—Langmuir (véase la deducción en el § 186):

$$I = \alpha (V_1 - V_2)^{3/2}, \quad (1)$$

según la cual, la intensidad I de la corriente aumenta proporcionalmente a la diferencia de potencial elevada a $3/2$. La causa de esta dependencia entre I y $V_1 - V_2$ consiste en la formación de una nube electrónica entre los electrodos. A grandes diferencias de potencial, la corriente alcanza el valor de saturación, que viene determinado por el número n de electrones emitidos por el cátodo en la unidad de tiempo.

Utilizando un cátodo incandescente se puede obtener un flujo de electrones que se desplazan en línea recta. Colocando el ánodo A con un pequeño orificio b (fig. 159) cerca del cátodo K , obtenemos en el espacio C un haz de electrones denominado *rayo catódico*. Este haz electrónico es fácil de revelar por el centelleo (luminiscencia) que produce al incidir contra una serie de cuerpos sólidos, como el vidrio de uranio, la wilemita, el sulfuro de zinc, etc.

Los rayos catódicos fueron observados por primera vez ya a mediados del siglo XIX, pero solamente a principios de nuestro siglo se estableció sin duda alguna que son un flujo de partículas elementales negativas: electrones.

Al desplazarse sin colisiones el electrón solicitado por un campo eléctrico, sobre él actúa una fuerza $f=eE$, donde e es la carga del electrón y E , la intensidad del campo. En este caso, todo el trabajo del campo, $A=e(V_1-V_2)$, donde V_1-V_2 es la diferencia de potencial de los puntos inicial y final del trayecto del electrón, se invierte en el aumento de su energía cinética E_c . Si la velocidad inicial del electrón era igual a cero, nos da que

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = e(V_1 - V_2). \quad (2)$$

Como ya se ha indicado en el § 168, la energía del electrón se ha convenido en medirla en unidades especiales de energía denominadas electrón-voltio (abreviadamente eV). Un electrón-voltio es igual a la energía cinética adquirida por el electrón al recorrer un trayecto, cuyos extremos poseen una diferencia de potencial de 1 V.

Como se ha indicado,

$$1 \text{ eV} \doteq 1,601 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

En muchos cálculos es conveniente utilizar una unidad N veces mayor, donde N es el número de Avogadro. Esta unidad es la energía por un mol de sustancia y que se puede denominar eV/mol o eV·mol⁻¹. Está claro que

$$1 \text{ eV/mol} = 1,601 \cdot 10^{-12} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ erg/mol} = 9,643 \cdot 10^{11} \text{ erg/mol} = 23055 \text{ cal/mol.}$$

De la ecuación (2) es fácil determinar la velocidad v adquirida por el electrón al recorrer un trayecto, cuyos extremos poseen una diferencia de potencial de V_1-V_2 (la velocidad inicial se supone igual a cero):

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m}} \sqrt{V_1 - V_2}. \quad (3)$$

Colocando en esta ecuación los valores numéricos de la carga e y de la masa m del electrón obtenemos que

$$v \text{ (cm/seg)} = 5,930 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{(V_1 - V_2)(V)}. \quad (3a)$$

Así tenemos que la velocidad del electrón es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la diferencia de potencial de los extremos del trayecto recorrido por el electrón. Al recorrer un trayecto, cuyos extremos poseen una diferencia de potencial de 1 V, el electrón adquiere una velocidad de $5,93 \cdot 10^7$ cm/seg.

La fórmula (3) es justa mientras la velocidad del electrón sea pequeña en comparación con la velocidad de la luz. Cuando el valor de la velocidad del electrón se aproxima al de la luz c , hay que tener en cuenta el aumento de la masa del electrón en correspondencia

Tabla X
Velocidad v del electrón que ha recorrido un trayecto, cuyos extremos poseen una diferencia de potencial de $V_1 - V_2$

$V_1 - V_2$, en V	v , en $\frac{\text{cm}}{\text{seg}}$	$\beta = \frac{v}{c}$
10^2	$5,93 \cdot 10^8$	0,0198
10^3	$1,88 \cdot 10^9$	0,0626
10^4	$5,85 \cdot 10^9$	0,195
10^5	$1,64 \cdot 10^{10}$	0,548
$5 \cdot 10^5$	$2,59 \cdot 10^{10}$	0,863
10^6	$2,82 \cdot 10^{10}$	0,9411

con la teoría de la relatividad (véase el § 218 y también el § 31 del t. I). En la tabla X se dan las velocidades del electrón que ha recorrido un trayecto, cuyos extremos poseen una diferencia de potencial de $V_1 - V_2$, teniendo en cuenta la dependencia entre la masa y la velocidad según el principio de la relatividad. En la tercera columna se da la relación β entre la velocidad v del electrón y la velocidad c de la luz.

Como se ve de los datos de la tabla X, cuando $V_1 - V_2 = 100$ V la velocidad del electrón prácticamente se puede considerar que coincide con la que da la fórmula (3a); sin embargo, cuando la diferencia de potencial es $V_1 - V_2 = 10^6$ V, la velocidad real del electrón es igual a $2,82 \cdot 10^{10}$ cm/seg, mientras que por la fórmula (3a), que no tiene en cuenta la teoría de la relatividad, daría para v el valor de $5,93 \cdot 10^{10}$ cm/seg, es decir, un valor mayor que el de la velocidad c de la luz, lo cual es imposible.

Los experimentos descritos del haz de electrones nos conducen a concebir los electrones como partículas de carga y masa determinadas que se desplazan según trayectorias determinadas. No obstante, en el § 31 del t. I, al hablar de los límites entre los cuales se puede aplicar la mecánica clásica, se indicó que a las partículas elementales (electrones, protones, etc. individuales) no se pueden aplicar los conceptos aplicables a las "partículas" habituales de la mecánica clásica. La partícula elemental no es una "partícula" en el sentido habitual de la palabra y no se le puede aplicar el concepto de trayectoria. Las partículas elementales se subordinan al principio de incertidumbre, según el cual cada partícula no puede ser al mismo tiempo caracterizada por las coordenadas y por el vector velocidad determinados con la exactitud que se quiera, sino que solamente se puede hacer con cierta imprecisión; así, por ejemplo, la coordenada

x y la componente v_x de la velocidad, se pueden determinar simultáneamente sólo con las imprecisiones Δx y Δv_x que cumplen la condición

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m}, \quad (4)$$

donde m es la masa de la partícula y $h=6,624 \cdot 10^{-27}$ erg.seg, una constante denominada *constante de Planck*.

Después veremos (véase el t. III) que experimentos más rigurosos con los haces de electrones nos llevan precisamente a la relación (4) y entonces nos dolendremos a aclarar con más detalle su sentido físico. Ahora solamente señalaremos que ciertos físicos burgueses sacan falsas conclusiones idealistas considerando que de la relación entre Δx y Δv_x , al parecer se desprende que el conocimiento de las partículas elementales es limitado y hay que renunciar a la posibilidad de describir su comportamiento en el espacio y en el tiempo. Lo que en realidad ocurre es que esta relación indica solamente el límite de aplicación a las partículas elementales de los conceptos de la mecánica clásica; con lo cual resulta posible aclarar en qué casos se puede operar aproximadamente con el concepto de los electrones como "partículas" de la mecánica clásica.

Es fácil ver que en todos los casos que hemos examinado, el concepto de "haz" de electrones concuerda con la relación (4).

Para ello debemos recordar el ejemplo aducido en el § 31 del t. I. Si la anchura del haz es $\Delta x \cong 10^{-3}$ cm (que en los experimentos descritos no se fija el haz con mayor exactitud), según la relación (4) tendremos que

$$\Delta v_x \sim \frac{h}{m \cdot \Delta x} \cong \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{9 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{-3}} \text{ cm/seg} \cong 7 \cdot 10^3 \text{ cm/seg.}$$

Pero en un potencial de aceleración de 1 V solamente (en la realidad, en los tubos para obtener haces de electrones, los potenciales de aceleración son mucho mayores), la velocidad del electrón, según la fórmula (3a), es $v \cong 5,9 \cdot 10^7$ cm/seg y, por consiguiente, el valor de Δv_x que exige la relación (4), es aproximadamente el 0,001% de la propia velocidad, es decir, está muy por fuera de los límites de la posible exactitud del experimento. De esto se deduce que, en los experimentos descritos, lo mismo que en muchos otros que veremos en este tomo, el electrón se puede considerar una "partícula" habitual.

§ 186. *Deducción de la fórmula de Boguslavski — Langmuir. Fluctuación de la intensidad de la corriente.* Supongamos, para simplificar, que tenemos dos electrodos planos infinitamente grandes y paralelos (fig. 160). Sea d la distancia entre ellos. Consideremos que el electrodo de la izquierda es el cátodo y su potencial es igual a cero: $V_k=0$. El potencial del de la derecha (ánodo) será V_a . El cátodo es una fuente de electrones.

Los electrones acelerados por el campo se desplazan de un electrodo a otro formando una corriente.

Tracemos el eje OX perpendicularmente a los electrodos. Debido a la situación simétrica de los electrodos, la densidad volumétrica de carga ρ creada por la nube electrónica, solamente dependerá de la coordenada x ; las superficies equipotenciales serán paralelas a los electrodos, y los vectores de intensidad del campo E tendrán la dirección del eje OX .

El valor de la densidad de la corriente i será igual al de la carga transportada en la unidad de tiempo a través de una superficie unidad.

En el régimen permanente, la densidad de la corriente i es constante respecto al tiempo y tiene el mismo valor para todos los de la coordenada x .

La relación entre la densidad volumétrica de las cargas ρ y el potencial V viene expresada por la fórmula (3) del § 132:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\rho. \quad (1)$$

En el caso que examinamos, el potencial V varía solamente en la dirección perpendicular a los planos de los electrodos, es decir, solamente según el eje OX ; por eso, sólo la derivada de V respecto a la coordenada x es diferente de cero, y la ecuación (1) se transformará en:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\rho. \quad (2)$$

En el caso de emisión térmica, las velocidades a que se desprenden los electrones del cátodo se deben al efecto térmico, y son muy pequeñas en comparación con las adquiridas por los electrones bajo la influencia de los habituales campos eléctricos exteriores. Por eso, aproximadamente consideraremos que las velocidades iniciales de los electrones son iguales a cero. Entonces, los electrones que alcanzan entre los electrodos el punto de potencial V , poseerán una velocidad v determinada por la fórmula:

$$\frac{mv^2}{2} = eV. \quad (3)$$

La densidad i de la corriente se determina en función de la densidad volumétrica de la carga ρ y de la velocidad de los electrones según la ecuación.

$$i = -\rho v. \quad (4)$$

En esta ecuación, el miembro de la derecha lleva el signo menos porque la dirección del vector i se compara con la del movimiento de las cargas positivas. De las fórmulas (2), (3) y (4) hallamos que

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = 4\pi i \sqrt{\frac{m}{2e}} \cdot V^{-1/2}.$$

Multiplicando la parte derecha e izquierda de esta igualdad por $\frac{dV}{dx} dx$, obtendremos que

$$\frac{d^2 V}{dx^2} \cdot \frac{dV}{dx} dx = 4\pi i \sqrt{\frac{m}{2e}} \cdot V^{-1/2} \cdot \frac{dV}{dx} dx \quad (5)$$

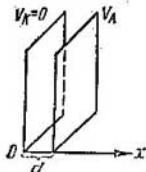


Fig. 160. Representación gráfica para deducir la fórmula de Boguslavski — Langmuir

Integrando la ecuación (5) entre los límites 0 y x , tendremos que

$$\int_0^x \frac{d^2V}{dx^2} \cdot \frac{dV}{dx} dx = 4\pi i \sqrt{\frac{m}{2e}} \int_0^x V^{-1/2} \cdot \frac{dV}{dx} dx. \quad (6)$$

Según las condiciones del problema, cuando $x=0$, tendremos también que $V=0$; de la misma manera tendremos que considerar que cuando $x=0$, se efectuará la igualdad $\frac{dV}{dx}=0$.

Esta última condición se desprende de que en las proximidades del cátodo se forma una nube electrónica a la cual van a parar los electrones del cátodo procedentes solamente de la difusión. Por consiguiente, la intensidad del campo junto al cátodo será $E=0$, de donde se deduce que

$$\frac{dV}{dx}=0.$$

Es estas condiciones y como resultado de la integración de la ecuación (6) obtenemos que

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 = 16\pi i \sqrt{\frac{m}{2e}} \cdot V^{1/2} \text{ o } \frac{dV}{V^{1/2}} = 4 \sqrt{\pi i} \cdot \sqrt{\frac{m}{2e}} \cdot dx.$$

Integrando esta ecuación entre los límites de variación de x desde 0 hasta d :

$$\int_0^{V_A} \frac{dV}{V^{1/2}} = 4 \sqrt{\pi i} \cdot \sqrt{\frac{m}{2e}} \cdot \int_0^d dx.$$

Hemos tomado 0 y V_A como límites de integración de la parte izquierda de la igualdad, porque $V=0$ cuando $x=0$, y $V=V_A$ cuando $x=d$. La integración nos da:

$$\frac{4}{3} V_A^{3/2} = 4 \sqrt{\pi i} \cdot \sqrt{\frac{m}{2e}} \cdot d. \quad (7)$$

Despejando i obtenemos que

$$i = \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{1}{d^2} \cdot V_A^{3/2}.$$

Para determinar la intensidad I de la corriente hay que multiplicar la densidad i de la misma por el área de la superficie S que emite los electrones:

$$I = iS.$$

Observando, además que en nuestras notaciones el V_A coincide con la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ entre los electrodos, obtenemos de la (7):

$$I = \frac{S\sqrt{2}}{9\pi} \cdot \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{1}{d^2} (V_1 - V_2)^{3/2}.$$

Suponiendo que el factor

$$\frac{S\sqrt{2}}{9\pi} \cdot \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{1}{d^2} = \alpha,$$

donde α es una constante para las dimensiones y situación dadas de los electrodos, hallamos que

$$I = \alpha (V_1 - V_2)^{3/2},$$

que coincide con la fórmula (3) de la pág. 217.

Si la corriente electrónica es muy débil, por ser pequeño el valor medio del número de electrones n que llegan al ánodo en la unidad de tiempo, las fluctuaciones de la intensidad I de la corriente se deben hacer sentir. Estas fluctuaciones de la intensidad de la corriente son análogas a las fluctuaciones de la presión del gas, de su densidad, etc., que hemos estudiado en el t. I. Son debidas a la naturaleza "automática" intermitente de las cargas eléctricas, es decir, a la existencia de electrones.

Dividamos el tiempo de observación en iguales intervalos pequeños Δt ; entonces, $\bar{n}_{\Delta t}$ es la cantidad media de electrones que llega al ánodo en el intervalo Δt . En los intervalos de tiempo $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_k, \dots$, por separado, debido a la irregularidad del desprendimiento de electrones del cátodo, la cantidad de éstos $n_{\Delta t_k}$ que alcanzan el ánodo, será algo distinta de este valor medio $\bar{n}_{\Delta t}$:

$$\begin{aligned} n_{\Delta t_1} &= \bar{n}_{\Delta t} + \delta_1 n \\ n_{\Delta t_2} &= \bar{n}_{\Delta t} + \delta_2 n \\ &\dots \dots \dots \\ n_{\Delta t_k} &= \bar{n}_{\Delta t} + \delta_k n \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

En correspondencia con esto, las intensidades de las corrientes $I_k = n_{\Delta t_k} \cdot \frac{e}{\Delta t_k}$ (donde e es la carga del electrón) observadas como valor medio de la intensidad de la corriente en el intervalo dado de tiempo Δt_k , serán algo distintas del valor medio:

$$\begin{aligned} I_1 &= \bar{I}_{\Delta t} + \delta_1 I \\ I_2 &= \bar{I}_{\Delta t} + \delta_2 I \\ &\dots \dots \dots \\ I_k &= \bar{I}_{\Delta t} + \delta_k I \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Aquí $\bar{I}_{\Delta t} = \bar{n}_{\Delta t} \cdot \frac{e}{\Delta t}$ es el valor medio de la intensidad de la corriente de todos los intervalos de tiempo.

El correspondiente cálculo estadístico demuestra que la desviación cuadrática media de la intensidad de la corriente $\overline{\delta_k I^2}$ es

$$\overline{\delta_k I^2} = \frac{\bar{I}_{\Delta t} \cdot e}{\Delta t} \quad (8)$$

Esta desviación será tanto menor, cuanto mayor sea el intervalo de tiempo Δt de la observación. Esto está claro ya que en los grandes intervalos de tiempo se nivelan mejor las irregularidades de la intensidad de la corriente originadas por la variación casual del número de electrones desprendidos del cátodo. Además, la desviación $\overline{\delta_k I^2}$ depende de la magnitud de la carga e del electrón. Esta consecuencia también es comprensible: si, por ejemplo, la carga e del electrón fuese mayor que la que tiene en realidad, el número de electrones desprendidos, siendo

la misma la intensidad de la corriente, sería menor y, por consiguiente, las desviaciones casuales del valor medio de la intensidad de la corriente se notarían más.

Esta "trepidación" de la intensidad de la corriente se denomina efecto de granalla por el parecido que tiene el haz de electrones con la granalla.

Las oscilaciones de fluctuación se pueden descomponer en componentes armónicas. Debido a lo caóticas que son, se pueden descomponer solamente en una cantidad infinita de componentes armónicas de toda clase de frecuencias y posibles, es decir, descomponer en un *espectro continuo* (véase el t. I). Si se observan las fluctuaciones con ayuda de un micrófono, aquéllas originan en éste un ruido peculiar.

Estas fluctuaciones de la corriente se denominan *ruido* (o efecto) de Schottky.

En el efecto de granalla, hasta un período del orden aproximadamente igual al tiempo invertido por los electrones en recorrer el tubo catódico ($\sim 10^{-8}$ seg), la amplitud de las componentes armónicas es igual para todas las frecuencias. Si el tubo catódico (véase la fig. 137) se considera un circuito de resistencia R y temperatura T , el valor cuadrático medio de la amplitud de la fluctuación de la diferencia de potencial originada en los electrodos del tubo es

$$\overline{\delta V^2} = 4kTR\Delta\nu, \quad (9)$$

donde k es la constante de Boltzmann y $\Delta\nu$ la anchura del intervalo de frecuencias señalado. El valor cuadrático medio de la amplitud de las fluctuaciones de la corriente anódica de un tubo $\overline{\delta I_a^2}$ es

$$\overline{\delta I_a^2} = 4kT \frac{I_a \nu}{R}. \quad (10)$$

En el funcionamiento del tubo, si no hay cargas de espacio, esta última fórmula se puede escribir así:

$$\overline{\delta I_a^2} = 2eI_a \Delta\nu. \quad (10a)$$

Estas oscilaciones se producen porque el número de electrones desprendidos del cátodo caldeado fluctúa constantemente debido a la irregularidad del movimiento térmico. Su amplitud depende solamente de la temperatura y disminuirá con el descenso de ésta. Las fluctuaciones de la intensidad de la corriente determinan la exactitud de las mediciones eléctricas. La magnitud de la corriente medida debe ser mayor que la de su fluctuación.

Junto a estas fluctuaciones, en el tubo catódico pueden haber variaciones de la corriente de emisión debidas a la variación de la actividad de las diferentes partes de la superficie del cátodo. Estas variaciones que conducen a oscilaciones de menor frecuencia de la intensidad de la corriente anódica ($\nu \approx 10^{-3}$ seg $^{-1}$) las descubrió Johnson y se denominan "centelleo" o "parpadeo" (efecto de centelleo, de parpadeo o fluctuante).

Resaltando con ayuda de un circuito oscilante de resonancia (resonador) una de las componentes armónicas de la fluctuación de la intensidad de la corriente, se puede medir el valor cuadrático medio de su amplitud. La comparación del valor medido $\overline{\delta I_a^2}$ con el calculado por la fórmula (10a) nos permite determinar la carga del electrón e . Las mediciones efectuadas de esta manera han dado para e un valor que coincide, dentro de los límites de exactitud de los experimentos ($\sim 1\%$), con el de la carga del electrón hallado por otros métodos.

Las fluctuaciones de la intensidad de la corriente no surgen solamente en los tubos electrónicos, donde la corriente es debida al transporte de electrones libres; sino también en cualquier conductor de corriente (metales, semiconductores, electrólitos).

§ 187. Recorrido libre de los electrones en un gas. Al desplazarse por un medio gaseoso, los electrones chocan con los átomos y las moléculas. El recorrido libre medio se puede determinar razonando de la misma manera que se hizo al determinar el recorrido libre medio de una molécula.

En el § 53 del t. I se dedujo que el recorrido libre medio de una molécula era

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

donde n_0 es el número de moléculas por unidad de volumen y σ , el diámetro eficaz de la molécula. Rigurosamente hablando, σ es la suma de los radios eficaces r y r' de las moléculas que chocan: $\sigma = r + r'$. Recordemos, por último, que la $\sqrt{2}$ en el denominador es debida a considerar que se mueven todas las moléculas, tanto las que producen la colisión, como las que la sufren. Para determinar el recorrido libre medio $\bar{\lambda}$ del electrón debemos tener en cuenta dos circunstancias: en primer lugar, las dimensiones del electrón son mucho menores que las de las moléculas o de los átomos, por consiguiente, en la expresión del diámetro eficaz $\sigma = r + r'$ se puede despreciar el radio r' del electrón por su pequeñez en comparación con el r de la molécula; en segundo lugar, la velocidad del electrón, por su pequeña masa, es mucho mayor que la de la molécula, por eso no hay necesidad de conservar la $\sqrt{2}$ en el denominador de la fórmula (1).

Por lo tanto, para el recorrido libre medio de los electrones obtenemos que

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

donde r es el radio eficaz de las moléculas del gas en que se desplazan los electrones.

El recorrido libre medio de los electrones $\bar{\lambda}_e$, lo mismo que el recorrido libre medio de las moléculas $\bar{\lambda}$, es inversamente proporcional a la presión p del gas.

Como en la fórmula (1), para las moléculas del gas dado (es decir, cuando $r=r'$), el diámetro eficaz es $\sigma=2r$, comparando las fórmulas (1) y (2) tenemos que

$$\bar{\lambda}_e = 4\sqrt{2} \cdot \bar{\lambda} \cong 5,6\bar{\lambda},$$

es decir, el recorrido libre medio de los electrones es aproximadamente 5,6 veces mayor que el recorrido libre medio de las moléculas del gas a la misma presión.

El valor numérico de los recorridos libres medios de los electrones $\bar{\lambda}_e$ para diferentes gases y a distintas presiones se da en la tabla XI.

T a b l a X I
Recorrido libre medio de los electrones $\bar{\lambda}_e$ (en cm) a 0° C

Gas	Presión		
	1 mm Hg	10^{-3} mm Hg	10^{-4} mm Hg
He	$7,4 \cdot 10^{-2}$	7,4	740
Ne	$6,6 \cdot 10^{-2}$	6,6	660
Ar	$4,4 \cdot 10^{-2}$	4,4	440
H ₂	$7,5 \cdot 10^{-2}$	7,6	750
N ₂	$3,6 \cdot 10^{-2}$	3,6	360
O ₂	$4,1 \cdot 10^{-2}$	4,1	410

Como se ve de los datos de la tabla XI, a la presión de 10^{-4} mm Hg, que se consigue fácilmente en las modernas bombas de vacío, los recorridos libres medios de los electrones llegan a ser de varios metros. Con ello se explica que haces de electrones no dispersados y bien delimitados se puedan obtener fácilmente en recipientes de dimensiones de varias decenas de centímetros de longitud.

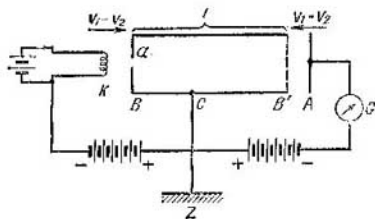


Fig. 161. Esquema de método de determinación del recorrido libre medio de los electrones.

Experimentalmente, el recorrido libre medio de los electrones se puede determinar por un método, cuya idea básica coincide en principio con la del experimento para determinar el recorrido libre medio de las moléculas mediante un haz de moléculas (véase el t. I, § 54). El esquema de este método viene representado en la fig. 161: *K* es el cátodo caliente, manantial de electrones; *B*, el ánodo con un orificio *a*. Todas las partes del instrumento se hallan en un recipiente a baja presión. Del cátodo *K*, el ánodo *B* se sitúa a una distancia menor que el recorrido libre medio de los electrones. Entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial

$V_1 - V_2$ que acelera los electrones, gracias a lo cual, a los electrones se les comunica una velocidad determinada. Al pasar por el orificio a , los electrones forman un haz que se desplaza por el interior del cilindro metálico C , que tiene el mismo potencial que el ánodo B . El cilindro C termina con una malla B' . Así, en el interior del cilindro C no hay campo y los electrones se desplazan a velocidad constante. Después de atravesar la malla B' , los electrones van a parar al electrodo A y le ceden su carga. La longitud del cilindro C es mayor que el recorrido libre medio de los electrones, mientras que el electrodo A está de la malla B' a una distancia mucho menor que $\bar{\lambda}_e$.

Algunos electrones del haz experimentan colisiones con moléculas en el interior del cilindro C , con lo cual se desvían y van a parar a la parte interna del cilindro C o se dirigen oblicuamente a la malla B' . Entre el electrodo A y la malla B' se aplica una diferencia de potencial $V_1 - V_2$ que frena los electrones y que es igual a la diferencia de potencial $V_1 - V_2$ que los acelera entre el cátodo K y el ánodo B . Entonces, solamente los electrones que se desplazan perpendicularmente a la malla B' , es decir, los que no han sufrido colisiones, alcanzarán el electrodo A y crearán una corriente I medida por el galvanómetro G .

El electrodo A y la malla B' son móviles, de manera que se pueda variar la distancia l hasta el ánodo B .

Según la fórmula aducida en el t. I, § 54, el número de partículas n de un haz que recorren el camino l sin colisiones es

$$n = n_0 e^{-l/\bar{\lambda}},$$

donde n_0 es el número inicial de partículas del haz y $\bar{\lambda}$, su recorrido libre medio.

Esta misma fórmula se puede aplicar al haz de electrones y nos dará el número n de electrones que alcanzan el electrodo A en la unidad de tiempo.

Como la intensidad I de la corriente es proporcional al número de electrones n , tendremos que

$$I = I_0 e^{-l/\bar{\lambda}_e}.$$

Midamos la intensidad I de la corriente para dos valores distintos de l siendo la presión del gas y la intensidad inicial I_0 de la corriente las mismas. Entonces

$$I_1 = I_0 e^{-l_1/\bar{\lambda}_e}, \quad I_2 = I_0 e^{-l_2/\bar{\lambda}_e}, \quad \text{de donde} \quad \frac{I_1}{I_2} = e^{-(l_1 - l_2)/\bar{\lambda}_e}.$$

De la última fórmula obtenemos que el recorrido libre medio $\bar{\lambda}_e$ del electrón es

$$\bar{\lambda}_e = \frac{l_2 - l_1}{\ln I_1/I_2}.$$

De esta manera se determina $\bar{\lambda}_e$, ya que las distancias l_1 y l_2 y las intensidades I_1 e I_2 de la corriente se pueden medir directamente.

Los datos experimentales confirman el valor hallado teóricamente del recorrido libre medio de los electrones. No obstante hay que señalar que el recorrido libre medio de los electrones depende de la velocidad de los electrones. En la mayoría de los gases, para los electrones lentos, este recorrido es menor que el determinado por la teoría cinética de los gases según el recorrido libre medio de las moléculas; pero a grandes velocidades, su valor se aproxima al determinado por la teoría cinética de los gases.

Ya hemos indicado repetidas veces que la idea formada de que las moléculas gaseosas al chocar se comporten en su acción recíproca como esferas elásticas, es muy simplista.

Las moléculas son sistemas complejos de partículas cargadas que interactúan hallándose distanciadas, y no solamente cuando entran en contacto directo. En grado mayor ocurre esto mismo en las colisiones de los electrones con las moléculas y átomos. La interacción del electrón con una molécula o con un átomo empieza a distancias mucho mayores que las dimensiones reales del átomo o de la molécula, y las fuerzas de interacción aumentan a medida que disminuye la distancia entre ellos. De esto se deduce claramente que el diámetro eficaz de la molécula debe depender de la velocidad del electrón en movimiento y, el determinado al chocar con un electrón puede ser diferente del diámetro eficaz determinado al chocar las moléculas unas con otras.

En la teoría de las colisiones de los electrones con las moléculas, frecuentemente se tiene en cuenta la sección total de todas las moléculas contenidas en 1 cm^3 a 0°C y a la presión de 1 mm Hg.

Esta sección total S es

$$S = \pi r^2 n_0,$$

donde r es el radio de la molécula y n_0 , el número de moléculas en 1 cm^3 a 0°C y a la presión de 1 mm Hg.

Determinando el r según el recorrido libre de los electrones $\bar{\lambda}_e$, obtenemos, por ejemplo, para el hidrógeno (H_2) en un potencial acelerador de 25 V, una sección $S = 20 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Según lo dicho, S depende de la velocidad de los electrones.

En la fig. 162 se representan los valores de S obtenidos experimentalmente para el H_2 y el N_2 . El eje de abscisas representa los valores de las raíces cuadradas de los potenciales aceleradores, es decir, magnitudes proporcionales a las velocidades v de los electrones. A la derecha se dan los valores de S calculados basándose en la teoría cinética de los gases según el recorrido libre medio de las moléculas. Como se ve, para el hidrógeno y a pequeñas velocidades de los electrones, la sección eficaz de las moléculas supera en más de dos veces la calculada por la teoría cinética de los gases; a grandes velocidades, las secciones calculadas, tanto según el recorrido libre de los electrones, como según los datos de la teoría cinética de los gases, coinciden prácticamente.

Para los gases inertes He, Ne, Ar, Kr, Xe, se ha observado que las secciones eficaces de los átomos a pequeñas velocidades de los electrones, son muy pequeñas, después aumentan alcanzando el máximo cuando los potenciales aceleradores son de varios voltios, y luego disminuyen. Para los electrones de muy pequeñas velocidades ($V_1 - V_2 = 1 \text{ V}$), la sección eficaz es mucho menor que la determinada según la teoría cinética de los gases. Parece que los átomos son "transparentes" para los electrones: éstos los atraviesan sin desviarse. Este efecto "desenbier-

to por Ramsauer solamente se puede explicar basándose en la mecánica cuántica.

En la fig. 163 se representan las secciones eficaces S de los átomos de He y de Ne en función de la velocidad de los electrones que chocan. En la parte de la derecha se dan, como antes, las secciones eficaces determinadas según la teoría cinética de los gases.

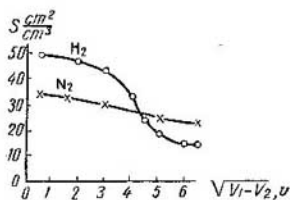


Fig. 162. Dependencia entre la sección eficaz S de las moléculas de H_2 y N_2 contenidas en 1 cm^3 a la temperatura de 0°C y a la presión de 1 mm Hg , y la velocidad de los electrones.

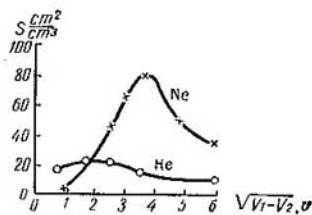


Fig. 163. Dependencia entre la sección eficaz de los átomos de He y Ne contenidos en 1 cm^3 a la temperatura de 0°C y a la presión de 1 mm Hg , y la velocidad de los electrones.

§ 188. Colisiones de los electrones con los átomos y con las moléculas. A pequeñas velocidades, las colisiones de los electrones con los átomos y con las moléculas tienen un carácter elástico. Debido a que la masa m del electrón es mucho menor que la masa M del átomo o de la molécula, en el choque elástico, el electrón casi no varía la magnitud de su velocidad: ésta varía solamente de dirección. El electrón "rebota" elásticamente del átomo o de la molécula. En correspondencia con ello, la cantidad de energía cedida por el electrón a la molécula en el choque elástico, también será una pequeña parte de la energía cinética inicial.

Como la velocidad v del electrón es mucho mayor que la velocidad de las moléculas, podemos considerar a éstas inmóviles. Entonces, aplicando al choque central del electrón las fórmulas deducidas en el § 28 del t. I para el choque elástico de las esferas, obtenemos que, después de la colisión, la molécula adquiere la velocidad

$$v' = \frac{2mv}{m+M},$$

donde v es la velocidad del electrón antes del choque.

Despreciando la masa m del electrón en el denominador por ser pequeña en comparación con la masa M del átomo o de la molécula,

obtendremos aproximadamente que

$$v' = \frac{2mv}{M}.$$

La energía cinética adquirida por el átomo o por la molécula será

$$\Delta E_c = \frac{Mv'^2}{2} = \frac{4m}{M} \frac{mv^2}{2}.$$

Esta misma cantidad de energía cinética es la que pierde el electrón. Observando que $\frac{mv^2}{2}$ es la energía cinética inicial E_c del electrón, tenemos que

$$\Delta E_c = \frac{4m}{M} E_c.$$

En el choque no central, la pérdida de energía será menor. Como término medio podemos considerar que en el choque elástico con un átomo o con una molécula, el electrón pierde una cantidad de energía igual a

$$\Delta \bar{E}_c = \kappa E_c, \quad (1)$$

donde

$$\kappa = \frac{2m}{M}. \quad (1a)$$

La magnitud κ es muy pequeña. Así, para el caso de los choques elásticos de electrones con los átomos de neón, $\kappa = 5,45 \cdot 10^{-5}$, y para los choques con los átomos de argón, $\kappa = 2,76 \cdot 10^{-5}$.

De esta manera, en el choque elástico con átomos o moléculas, el electrón pierde, como término medio, varias cienmilésimas de su energía inicial.

Al aumentar la velocidad del electrón empiezan a producirse choques inelásticos, en los cuales el electrón puede ceder por completo su energía cinética al átomo o a la molécula con que choca. La energía cedida se invierte bien en la *excitación del átomo (de la molécula)*, bien en su *ionización*, es decir, en *arrancarle uno o varios electrones*. Cuando la energía se invierte en la excitación del átomo, después se transforma o en energía de radiación, o en calor.

En este capítulo estudiaremos solamente los choques inelásticos que producen ionización, considerando en este caso que la ionización es elemental, es decir, que el átomo o la molécula en el choque con el electrón pierden solamente uno de sus electrones y, por consiguiente, se transforman en un ion positivo monovalente.

Llamemos E_i a la energía necesaria para la ionización. Entonces, para que el electrón pueda ionizar al átomo, su energía cinética

no debe ser menor que E_i . Como la energía cinética del electrón es

$$\frac{mv^2}{2} = e(V_1 - V_2),$$

donde $V_1 - V_2$ es la diferencia de potencial que acelera al electrón, la mínima diferencia de potencial del campo necesaria para la ionización de aceleración de los electrones se determina por la relación:

$$e(V_1 - V_2)_i = \frac{mv_i^2}{2} = E_i. \quad (2)$$

La diferencia de potencial ($V_1 - V_2$) se denomina *potencial de ionización* del átomo o de la molécula dados.

La energía de ionización E_i generalmente se expresa en electrón-voltios (eV).

Hay numerosos métodos experimentales para determinar los potenciales de ionización. La necesidad de distinguir estas diferencias de potencial de las que producen excitación en el átomo o en la molécula, representa cierta dificultad en la determinación de las primeras. Nosotros examinaremos solamente un simple método, que consiste en lo siguiente: en un tubo catódico (fig. 137), entre el cátodo incandescente K y el ánodo A se crea una corriente electrónica. En el tubo hay una pequeña cantidad de gas, de modo que el recorrido libre del electrón es algo menor que la distancia l entre el cátodo y el ánodo.

Mientras los choques de los electrones con las moléculas del gas son elásticos, la corriente es puramente electrónica y su intensidad I viene determinada por la fórmula de Boguslavski-Lengmuir (véase el §186):

$$I = \alpha (V_1 - V_2)^{3/2}.$$

Por eso, si tomamos en el eje de abscisas los valores de $(V_1 - V_2)^{3/2}$, la dependencia gráfica entre la intensidad I de la corriente y $(V_1 - V_2)^{3/2}$ vendrá representada por la recta Oa de la fig. 164. Sin embargo, en cuanto la velocidad de los electrones sea lo suficientemente elevada para ionizar el gas del tubo, en el volumen del tubo se crearán nuevos electrones y iones positivos, y la intensidad I de la corriente aumentará bruscamente (rama ab de la curva de la fig. 164). La diferencia de potencial a que la línea de dependencia entre la intensidad I de la corriente y $(V_1 - V_2)^{3/2}$ se quiebra, es el potencial de ionización.

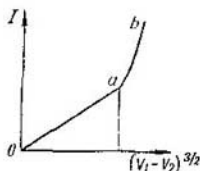


Fig. 164. Gráfico representativo de la dependencia entre la intensidad de la corriente I y la magnitud $(V_1 - V_2)^{3/2}$. Obsérvese la discontinuidad originada por la ionización.

Tabla XII
Potenciales de ionización (en V)

Átomos o moléculas	$(V_1 - V_2)_j$
Hidrógeno, H	13,54
Helio, He	24,47
Neón, Ne	21,47
Argón, Ar	15,69
Mercurio, Hg	10,38
Sodio, Na	5,12
Potasio, K	4,32
Cesio, Cs	3,87
Hidrógeno molecular, H ₂	15,4
Nitrógeno molecular, N ₂	15,8

En la tabla XII se dan los potenciales de ionización de algunos átomos y moléculas.

Si la velocidad del electrón es mayor que la necesaria para la ionización, en el choque cederá solamente la energía necesaria para la ionización y continuará desplazándose después del choque con

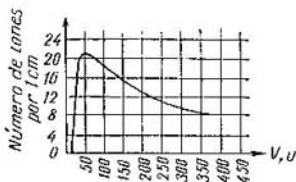


Fig. 165. Dependencia entre el número de iones creados de mercurio (Hg^+) y la velocidad de los electrones.

la energía cinética restante. No todas las colisiones producen ionización. A grandes velocidades, la probabilidad de ionización se hace menor; el electrón "logra" pasar junto al átomo sin ionizarlo. En la fig. 165 se representa la curva del número de iones positivos de mercurio (Hg^+) creados por los electrones a distintas velocidades en el recorrido de 1 cm siendo la presión del vapor de mercurio igual a 1 mm Hg. Como se ve la probabilidad de ionización alcanza el máximo cuando el campo acelerador tiene una diferencia de potencial de 50 V (el potencial de ionización del mercurio es igual a 10,4 V); si los potenciales aceleradores son mayores, la probabilidad de ionización disminuye. De la fig. 165 se deduce que en el má-

ximo de la curva, el electrón crea unos 20 iones de Hg^+ en 1 cm de recorrido. Como en estas condiciones sufre, en el recorrido de 1 cm, unas 57 colisiones, se desprende que sólo el $\frac{20}{57}$ de las colisiones (es decir, el 35% del total) conducen a la ionización. A las demás velocidades, el porcentaje de colisiones que producen ionización, será inferior.

Hasta ahora hemos hablado solamente de ionización por choque de electrones. Pero puede haber también ionización por choque de iones. En la actualidad se ha establecido que los iones producen una ionización perceptible solamente cuando las energías son muy elevadas, así que, en todos los casos de conducción a través del gas que a nosotros nos interesan, la ionización por iones sólo desempeña un papel secundario.

Además del esquema descrito en la pág. 281 para determinar los potenciales de ionización, se utilizan otros esquemas diferentes. Franck y Hertz fueron los primeros que en 1913 efectuaron la determinación de potenciales de ionización con la siguiente instalación (fig. 166). Un filamento incandescente AA' de platino en un recipiente cerrado servía de fuente de electrones. El electrómetro E permitía revelar las cargas que iban a parar al electrodo CC' . Entre el filamento incandescente y el electrodo CC' se ponía una malla BB' . El electrodo CC' y la malla BB' también eran de platino para evitar que se produjeran diferencias de potencial de contacto. Todo el espacio del interior del recipiente se llenaba del gas o del vapor a experimentar con una presión baja. Entre el filamento AA' y la malla BB' se aplicaba una diferencia de potencial $V_A - V_B$ que aceleraba los electrones. Entre la malla BB' y el electrodo CC' se aplicaba un potencial retardador $V_B - V_C$.

Si el valor de $V_B - V_C$ es mayor que el de $V_A - V_B$, los electrones, al ir a atravesar la malla serán rechazados y no irán a parar al electrodo CC' . Pero si la velocidad de los electrones adquirida bajo la influencia de la diferencia de potencial $V_A - V_B$ es lo suficientemente elevada para que los electrones, al chocar con los átomos entre BB' y CC' puedan ionizarlos, se formarán iones positivos. Estos iones serán acelerados por la diferencia de potencial $V_B - V_C$ y, al alcanzar al electrodo CC' , le cederán la carga positiva, lo cual señalará el electrómetro E . Así se puede establecer la diferencia de potencial $V_A - V_B$ a que aparece la primera carga positiva en el electrodo CC' . Esta diferencia de potencial será la que determine el potencial de ionización de los átomos experimentales.

El método de Franck y Hertz tiene un inconveniente importante: en el electrodo CC' puede surgir una carga positiva no sólo en el caso de ionización de los átomos por electrones, sino también al excitarlos. Como veremos después (véase el t. III), al pasar el átomo excitado a su estado normal irradiará luz. Si esta radiación corresponde a la región ultravioleta del espectro, al incidir sobre el electrodo CC' le puede arrancar electrones (esta emisión de electrones por acción de la luz se denomina también efecto fotoeléctrico, véase el t. III).

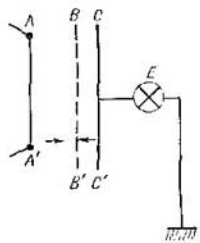


Fig. 166. Esquema del método de Franck y Hertz de determinación de los potenciales de ionización.

Debido a la pérdida de los electrones negativos, el propio electrodo CC' se cargó positivamente, lo cual será registrado en el electrómetro E .

Para poder diferenciar la excitación de los átomos, debida a las colisiones de los electrones, de su ionización, se utilizó el siguiente método: Entre el filamento incandescente AA' y el electrodo CC' se colocan dos mallas, BB' y DD' (fig. 167). Entre el filamento y la malla BB' se aplica también una diferencia de potencial $V_A - V_B$ que acelera los electrones, y entre las mallas BB' y DD' , una diferencia de potencial $V_B - V_D$ que los retarda. Por último, entre la malla DD' y el electrodo CC' se crea un débil campo, cuya dirección se puede cambiar a voluntad.

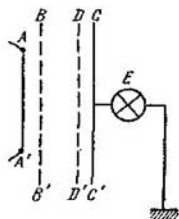


Fig. 167. Esquema del método de determinación de los potenciales de ionización.

iones positivos se acelerarán en dirección a CC' , los electrones serán repelidos del electrodo CC' y éste adquirirá una carga positiva. Si a este campo complementario le damos un sentido contrario, los fotoelectrones arrancados del CC' volverán a caer sobre éste; también incidirán sobre él los electrones de la malla DD' , con lo cual el electrodo CC' adquirirá una carga negativa. De esta manera, variando la dirección del campo complementario se puede distinguir el caso de ionización del de excitación de los átomos.

Los experimentos llevados a cabo con vapor de mercurio han dado la posibilidad de establecer la existencia de tres diferencias de potencial, en las cuales se efectuaban choques inelásticos: 4,9 V, 6,7 V y 10,4 V. Estos potenciales se han denominado potenciales *críticos* o *resonantes*. Los dos primeros producen una excitación de los átomos de mercurio, el último, una ionización.

§ 189. Movilidad de los electrones en el gas a baja presión. Al examinar la movilidad de los electrones en los electrólitos, lo mismo que en los gases a presiones no muy bajas, admitimos la existencia de fuerzas de rozamiento de valor proporcional a las velocidades de los iones. Esto era posible gracias al pequeño recorrido libre de los iones. En el caso de desplazamiento de electrones en un gas hace falta un análisis más detallado del fenómeno.

Para simplificar nos limitaremos solamente al examen de los choques elásticos de los electrones con los átomos del gas. En este caso, como se deduce de la fórmula (1) del § 188, el valor de la velocidad del electrón después del choque casi no varía, mientras que la dirección de esta velocidad puede variar de cualquier manera: el electrón puede desviarse a un lado o ser repelido hacia atrás. Si la intensidad del campo es E , en los intervalos entre choque y choque el elec-

rón tiene una aceleración constante

$$w = \frac{eE}{m} \quad (1)$$

Por consiguiente, se desplazará según un segmento de parábola. Toda su trayectoria entre los átomos del gas, habiendo un campo eléctrico, tendrá la forma representada en la fig. 168.

Examinemos con más detalle la trayectoria del electrón entre dos colisiones consecutivas. La dirección y sentido del vector intensidad del campo E vienen indicados con una flecha en la fig. 169. Sea v la velocidad del electrón inmediatamente después del choque con el átomo A y que forme con E el ángulo φ . Consideremos que la velocidad complementaria adquirida por el electrón bajo la influencia de la intensidad del campo E en su carrera entre dos choques, es pequeña en comparación con la velocidad v .



Fig. 168 Trayectoria del electrón entre los átomos de un gas

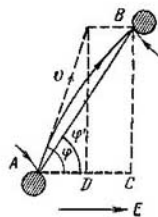


Fig. 169. Gráfico para determinar la trayectoria del electrón entre dos colisiones.

Entonces, el recorrido del electrón representada por el arco \widehat{AB} no se diferenciará mucho del recorrido libre $\lambda = AB$ que habría realizado al desplazarse entre los átomos A y B de no haber campo eléctrico. Llamemos φ' al ángulo entre AB y la dirección del vector intensidad del campo E .

Durante el intervalo de tiempo τ entre dos choques, la fuerza eléctrica realiza un trabajo

$$dA = eE\lambda \cos \varphi'.$$

Para muchas colisiones, como término medio este trabajo será:

$$\overline{dA} = eE\overline{\lambda} \overline{\cos \varphi'}. \quad (2)$$

En el choque, el electrón pierde, según la fórmula (1) del § 188, una cantidad de energía igual a $\kappa \frac{mv^2}{2}$.

El equilibrio se conseguirá cuando el trabajo medio \overline{dA} realizado por la fuerza eléctrica entre dos choques sea igual a la pérdida media de energía del electrón en el choque

$$\overline{dA} = \kappa \frac{mv^2}{2};$$

sustituyendo \overline{dA} por su valor según la (2), obtenemos la condición de movimiento del estado estacionario

$$eE\overline{\lambda} \overline{\cos \varphi'} = \kappa \frac{mv^2}{2}. \quad (3)$$

De la fig. 169 se deduce que

$$\cos \varphi' = \frac{AC}{AB} = \frac{AD + DC}{AB},$$

pero $AD = v\tau \cos \varphi$ y $DC = \frac{1}{2} w\tau^2$, donde w es la aceleración determinada de la ecuación (1). Por consiguiente,

$$\cos \varphi' = \frac{v\tau \cos \varphi + \frac{1}{2} w\tau^2}{AB} = \frac{v\tau \cos \varphi + \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau^2}{\lambda},$$

de donde el valor medio de $\overline{\cos \varphi'}$ será

$$\overline{\cos \varphi'} = \frac{v \tau \cos \varphi + \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau^2}{\lambda}.$$

Pero nosotros consideramos que cualquiera dirección de movimiento del electrón después del choque tiene la misma probabilidad. El electrón puede desviarse en un ángulo φ cualquiera después de chocar con el átomo, entonces tendremos que $\overline{\cos \varphi} = 0$ y

$$\overline{\cos \varphi'} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m\lambda} \tau^2.$$

El tiempo medio $\bar{\tau}$ entre dos choques será

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{\lambda}}{v}, \quad (4)$$

de donde

$$\overline{\cos \varphi'} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \cdot \frac{\bar{\lambda}}{v^2}.$$

Aquí \bar{v}^2 es el cuadrado de la velocidad media, mientras que en la fórmula (3) tenemos la velocidad cuadrática media. No obstante, teniendo en cuenta el carácter aproximado de nuestros cálculos, no diferenciaremos estos valores medios. Entonces, sustituyendo en la (3) el $\overline{\cos \varphi'}$ por su valor y despejando \bar{v} , hallamos que

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{e\bar{\lambda}}{m} \sqrt{\kappa}} \cdot \sqrt{E}. \quad (5)$$

De esta manera, la velocidad media del movimiento desordenado del electrón por entre los átomos de un gas es proporcional a \sqrt{E} .

Hallems ahora la velocidad u del electrón en la dirección del campo. En la fig. 169 se ve que

$$u = \frac{AC}{\tau} = v \cos \varphi + \frac{1}{2} w\tau.$$

El valor medio de esta velocidad será

$$\bar{u} = \bar{v} \cdot \overline{\cos \varphi} + \frac{1}{2} w\bar{\tau}.$$

Observando que, como antes, el $\overline{\cos \varphi} = 0$ y sustituyendo w y $\bar{\tau}$ por sus valores

según las ecuaciones (1) y (4), hallamos que

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e\bar{\lambda}}{m\nu} \cdot E.$$

Por último, colocando en esta ecuación el valor de $\bar{\nu}$ según la (5), obtenemos que

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e\bar{\lambda} \sqrt{\alpha}}{m}} \cdot \sqrt{E}. \quad (6)$$

De esto se ve que la velocidad \bar{u} de desplazamiento del electrón según la dirección del campo es proporcional a \sqrt{E} . Determinando la movilidad del electrón como una magnitud igual a $u^0 = \frac{\bar{u}}{E}$, hallamos que

$$u^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e\bar{\lambda} \sqrt{\alpha}}{m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}}; \quad (7)$$

así, la movilidad del electrón en un gas depende de la intensidad del campo, pero es inversamente proporcional a \sqrt{E} . En correspondencia con ello, para la conducción electrónica de los gases no se cumple la ley de Ohm. En la realidad, la ley de Ohm no se cumple, además, por una serie de otras causas.

Nosotros hemos examinado solamente los choques elásticos, por eso las fórmulas deducidas sólo son aplicables cuando las intensidades E son pequeñas. Para los gases inertes (Ne, Ar, etc.), si $E=1$ V/cm, los valores de $\bar{\nu}$ y \bar{u} calculados por las fórmulas (5) y (6) concuerdan bien con los valores de estas magnitudes calculados por otros métodos. A la presión de $p=1$ mm Hg, siendo $E=1$ V/cm, obtenemos que

$$\bar{\nu} = 1,25 \cdot 10^8 \text{ cm/seg}, \quad \bar{u} = 4,63 \cdot 10^5 \text{ cm/seg}.$$

En el movimiento desordenado del electrón entre los átomos, la velocidad \bar{v} , que adquiere el electrón solicitado por un campo eléctrico de intensidad $E=1$ V/cm es grande en comparación con la velocidad térmica de su movimiento en un gas sin campo eléctrico a la temperatura habitual.

Si no hay campo eléctrico, la energía media del movimiento térmico de los electrones es la misma que la energía media del movimiento térmico de las moléculas:

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

De aquí que

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

A la temperatura $T=300^\circ$ K, tenemos que

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{9 \cdot 10^{-27}}} \text{ cm/seg} \approx 3,74 \cdot 10^6 \text{ cm/seg},$$

es decir, aproximadamente 30 veces menor que el valor aducido de $\bar{\nu}$.

La velocidad media \bar{u} de desplazamiento del electrón según el campo es mucho menor que su velocidad total media \bar{v} . Debido a esto, el recorrido total l

del electrón será también grande en comparación con el desplazamiento l_E del electrón según la dirección del campo; está claro que

$$\frac{l}{l_E} = \frac{\bar{v}}{u}.$$

Utilizando las fórmulas (5) y (6), escribamos esta ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{l}{l_E} = \frac{2}{\sqrt{V \kappa}};$$

para el neón $\frac{l}{l_E} = 274$, y para el argón, $\frac{l}{l_E} = 384$; así, el recorrido total del electrón es centenares de veces mayor que su desplazamiento según el campo.

§ 190. **Conducción de los gases sin agente ionizante.** En el § 188 se ha visto que, a velocidades bastante elevadas de los electrones,

cuando al chocar originan una ionización, la intensidad de la corriente en el gas aumenta considerablemente, ya que aumenta el número de partículas cargadas, cuyo transporte crea la corriente. Veamos ahora este proceso con más detalle.

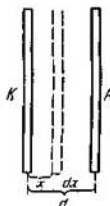


Fig. 170. Representación gráfica para el cálculo de la intensidad de la corriente entre electrodos planos en la conducción sin agente ionizante.

Para simplificar supongamos que la corriente surge entre dos electrodos planos paralelos K y A , y que el cátodo K es la fuente de electrones (fig. 170). Sea n_0 el número de electrones que se desprenden del cátodo en la unidad de tiempo. Sea también, una capa de espesor dx paralela a los electrodos y a la distancia x del cátodo. El número de electrones que llegan a esta capa lo llamaremos n .

Entonces, en el interior de la capa, debido a la ionización por choque de electrones, se forman nuevos electrones, cuyo número es

$$dn = \alpha n dx,$$

donde α es el coeficiente de ionización. Escribiendo esta ecuación de la manera siguiente

$$\frac{dn}{n} = \alpha dx,$$

e integrando, obtenemos que

$$\ln n = \alpha x + C. \quad (1)$$

La constante C se determina de la condición de que a $x=0$, es decir, junto al mismo cátodo, $n=n_0$, de donde

$$\ln n_0 = C.$$

Utilizando este valor de C , de la (1) obtenemos que

$$\begin{aligned} \ln \frac{n}{n_0} &= \alpha x, \\ n &= n_0 e^{\alpha x}. \end{aligned} \quad (2)$$

Al deducir esta fórmula hemos despreciado el fenómeno de recombinación. Si d es la distancia entre los electrodos, la cantidad de electrones que llegan al ánodo será n_d

$$n_d = n_0 e^{\alpha d}. \quad (2a)$$

De no haber ionización en el volumen del gas, al ánodo llegarían en el mejor de los casos n_0 electrones y, por consiguiente, la intensidad I_s de la corriente de saturación, sería igual a

$$I_s = n_0 q, \quad (3)$$

donde q es la carga del electrón.

Si hay ionización, al ánodo llegarán n_d electrones y la intensidad de la corriente, según (2a), será

$$I = n_d q = n_0 e^{\alpha d} \cdot q. \quad (4)$$

De las ecuaciones (4) y (3) obtenemos que

$$I = I_s e^{\alpha d}. \quad (4a)$$

De esta manera tenemos que la corriente aumenta $e^{\alpha d}$ veces.

Si, por ejemplo, hacemos $d=5$ cm y admitimos que el electrón emitido por el cátodo, en el recorrido de 1 cm crea por término medio dos electrones nuevos, tendremos que $\alpha=2$ cm⁻¹e

$$I = I_s \cdot e^{2 \cdot 5} \sim 2,2 \cdot 10^4 I_s,$$

es decir, la intensidad de la corriente ha aumentado decenas de millares de veces. Este cálculo demuestra que, habiendo ionización por choque de electrones, la conducción, fundamentalmente no es debida a los electrones que de fuera vienen a la región de la descarga, sino a los que se crean en la misma región de descarga. Para mantener la corriente es suficiente que del exterior llegue un número relativamente pequeño de electrones o de otras partículas cargadas. La fuente de estos electrones primarios generalmente es el electrodo negativo (cátodo), del que se arrancan electrones al incidir en él iones positivos procedentes de la región de la descarga, o se lo hace emitir electrones caldeándolo fuertemente, o, por último, bajo la influencia de la radiación (efecto fotoeléctrico). En todos estos casos el electrodo emite electrones bajo la acción de los procesos que tienen lugar en la misma descarga y, de esta manera, la descarga se

mantiene independientemente: éste es el caso de conducción de los gases sin agente ionizante.

Veamos algunos casos típicos de conducción de los gases sin agente ionizante.

1. **Descarga luminiscente.** Esta clase de descargas se observa en los gases a bajas presiones (del orden de 1 mm Hg). Se puede observar fácilmente en un tubo largo de vidrio con dos electrodos en

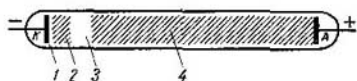


Fig. 171. Descarga luminiscente: 1) primer espacio oscuro; 2) luminosidad negativa; 3) espacio oscuro de Faraday; 4) columna positiva.

sus extremos (fig. 171), si se aplica a los electrodos una diferencia de potencial de varios centenares de voltios. Bajo la acción de la corriente que pasa por el tubo, el gas se ilumina, distinguiendo en este caso las siguientes zonas de luminosidad:

a) zona de luminosidad débil junto al mismo cátodo denominada primer espacio oscuro; b) zona de luminosidad denominada luminiscencia (luminosidad) negativa; c) segunda zona de luminosidad débil denominada espacio oscuro de Faraday; d) zona de luminosidad intensa, denominada columna positiva. La columna positiva puede abarcar una parte considerable del tubo.

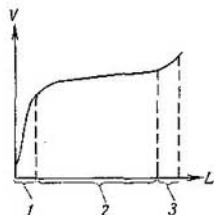


Fig. 172. Caída de tensión a lo largo del tubo de descarga: 1) caída de tensión catódica; 2) columna positiva; 3) caída de tensión anódica.

La caída de tensión se produce irregularmente a lo largo del tubo. La magnitud máxima de la caída de tensión corresponde al primer espacio oscuro que se denomina caída de tensión catódica (fig. 172); después, casi a lo largo de todo el tubo se produce una caída de tensión muy insignificante (de orden

de 1—2 V/cm), y solamente junto al ánodo se observa un nuevo salto, caída de tensión anódica.

La magnitud de la caída de tensión catódica principalmente viene determinada por el material del cátodo y naturaleza del gas.

A pequeñas intensidades de corriente, la luminosidad negativa envuelve solamente una parte de la superficie del cátodo y la magnitud de la caída catódica no depende ni de la intensidad de la corriente.

te, ni de la presión del gas (en cierto intervalo de variación de la presión); esta magnitud de la caída catódica se denomina *normal*.

El valor de la caída de tensión catódica normal para diferentes materiales del cátodo y distintos gases se da en la tabla XIII.

Tabla XIII
Caída de tensión catódica normal (en V)

Material del cátodo	Gas					
	N ₂	H ₂	He	Ne	Ar	Hg
Na	178	185	80	75	—	—
Cu	208	214	177	220	131	447
Al	179	171	141	120	100	245
Fe	215	198	153	150	131	389
Ni	197	211	158	140	131	275

Al aumentar la intensidad de la corriente (disminuyendo la resistencia exterior), aumenta también proporcionalmente la superficie del cátodo cubierta por la luminosidad, de manera que la densidad de la corriente junto a la superficie del cátodo permanece constante. Después de que todo el cátodo ha sido abarcado por la luminosidad, el aumento ulterior de la intensidad de la corriente depende del aumento de la caída de tensión catódica y, por consiguiente, de la diferencia de potencial entre los electrodos. Así tenemos que a la descarga luminiscente no se le puede aplicar de ningún modo la ley de Ohm.

Para corrientes muy intensas, cuando se observa un calentamiento del cátodo, se puede producir incluso la llamada característica de caída (del arco), que consiste en que la diferencia de potencial de los electrodos disminuye con el aumento de la intensidad de la corriente que pasa por el tubo.

Para que la descarga empiece (cebado o encendido del arco) se necesita una diferencia de potencial un poco mayor que la caída de tensión catódica.

Los procesos que tienen lugar en el tubo se pueden representar esquemáticamente de la siguiente manera. Al aplicar a los electrodos una diferencia de potencial suficientemente elevada, en el tubo se crea un campo que acelera a los iones y electrones libres que, aunque en pequeña cantidad, siempre hay en un gas. Los electrones, en su recorrido, ionizan los átomos del gas y crean nuevos iones, lo cual conduce, de acuerdo con la teoría, a una brusca elevación de la corriente. Después, la caída de tensión catódica desempeña una función muy importante. Esta caída de tensión se concentra en un

espacio de longitud del orden del recorrido libre de los electrones. En este espacio, los electrones adquieren la velocidad suficiente para que sus choques empiecen a ser de carácter inelástico. En esta misma zona, los iones positivos se aceleran en dirección hacia el cátodo y, chocando con él, le arrancan nuevos electrones de su superficie, con lo cual aumenta la conducción del gas.

En la zona correspondiente a la columna positiva, la concentración de iones positivos y electrones es la misma; pero debido a la mayor movilidad de los electrones, la conducción del gas se debe casi exclusivamente a los electrones. El grado de ionización en la zona de la columna positiva puede ser muy elevado; así, por ejemplo, si se hace una descarga en el vapor de mercurio a la presión de 0,05 mm Hg, el número de electrones por unidad de volumen puede alcanzar la cifra de 10^{13} cm^{-3} . Como en estas condiciones el número de átomos por unidad de volumen es igual aproximadamente a $2 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} , se deduce que la 1/200 parte de todos los átomos de mercurio se ha ionizado.

El gas altamente ionizado, siendo igual el número de electrones que el de iones positivos por unidad de volumen, es un medio cuasineutro denominado *plasma*. En el plasma, los electrones principalmente están dotados de un movimiento desordenado y sólo se aproximan hacia el ánodo a una velocidad relativamente pequeña (compárense los cálculos de la pág. 284).

Las mediciones realizadas con ayuda de un método especial denominado *método de sonda*, han demostrado que las velocidades de este movimiento desordenado de electrones se someten a la distribución de Maxwell, siendo relativamente grandes las energías cinéticas medias, oscilando, según la naturaleza del gas y las condiciones de descarga, de 2 eV a 10 eV, aproximadamente. Utilizando la ecuación

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

podemos determinar la temperatura T correspondiente a la energía media dada del movimiento de los electrones. Para $\frac{m \bar{v}^2}{2} = 1$ eV obtenemos que

$$T = \frac{2}{3k} \cdot \frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16}} \text{ } ^\circ\text{K} = 7\,735 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Por consiguiente, a las energías medias de los electrones comprendidas entre 2 eV y 10 eV, les corresponderán temperaturas desde 15 000° K hasta 70 000° K. La temperatura del propio gas en que se efectúa la descarga, será mucho menor y puede no ser mayor de varios centenares de grados. Así tenemos que el plasma es una especie de mezcla de dos gases, atómico y electrónico, cada uno de los cuales por separado se halla en equilibrio y se caracteriza por su propia temperatura; mientras que el intercambio de energía entre ambos gases, a pesar de que mutuamente penetran uno en el otro, es tan pequeño, que sus temperaturas no se equilibran y siguen siendo altamente distintas.

2. Arco eléctrico. Un interés especial presenta el caso de conducción a través de un gas sin agente ionizante a presiones aproxima-

damente iguales a la atmosférica o mayores. El primero que observó este tipo de descarga fue V. Petrov, profesor de la Academia de medicina y cirugía de Petersburgo, y en 1803 se denominó *arco eléctrico*. Unos años después Davy también estudió este fenómeno y lo denominó *arco voltaico* en honor de Volta, uno de los primeros investigadores de los fenómenos eléctricos.

El arco eléctrico se forma poniendo en contacto y separando después dos electrodos generalmente de carbón. El arco entre los electrodos de carbón se forma a una diferencia de potencial de 30—40 V, y la intensidad de la corriente puede llegar a ser de muchas decenas de amperios. Ambos electrodos se calientan extremadamente (hasta alcanzar la temperatura de 3 000° C, y, a presiones elevadas, llega incluso a ser de 6 000°C). A la presión atmosférica se calienta más el electrodo positivo, en el cual se forma un hoyo denominado *cráter*. No obstante, para que se forme el arco sólo hace falta que en el cátodo haya una zona incandescente, mancha catódica, que es el manantial de electrones. El ánodo puede permanecer frío. V. Mitkévich, en 1905 fue el primero en aclarar la importancia del cátodo incandescente como fuente de electrones que mantiene la descarga.

La descarga de arco posee una *característica de caída*: con el aumento de la intensidad de la corriente (a costa de la disminución de la resistencia exterior) disminuye la diferencia de potencial entre los electrodos (fig. 173).

P. Yáblochkov (Jablochkoff) fue el primero en aplicar el arco eléctrico en el alumbrado de las calles. En la actualidad, el arco eléctrico se utiliza principalmente en los reflectores y en los aparatos de proyección (cine). El arco entre dos electrodos metálicos se utiliza para el calentamiento local del metal (soldadura eléctrica, que fue aplicada en la práctica por los ingenieros N. Slaviánov y N. Benardos).

En la actualidad, para el alumbrado y en la práctica de laboratorio se utilizan también arcos eléctricos en gases o en vapores a baja presión. El manantial de electrones incandescentes, que se calientan a costa de los procesos que se desarrollan en la misma descarga, o por un generador de corriente exterior ("cátodos de caldeo").

3. Chispa. La chispa eléctrica surge entre dos electrodos fríos con una gran diferencia de potencial. La descarga es de carácter

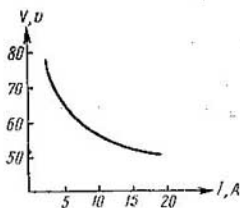


Fig. 173. Característica de caída de la descarga de arco.

oscilatorio complejo. Al aumentar la intensidad de la corriente, si se caldean los electrodos, la chispa se transforma en arco.

El comienzo de la chispa eléctrica se puede considerar como una descarga eléctrica disruptiva, como una creciente avalancha de iones en el gas, con lo cual éste se hace conductor. La diferencia de potencial que causa la disrupción, depende del material de los electrodos, de la naturaleza y presión del gas y, además, de las dimensiones y forma de los electrodos y de la distancia entre ellos. Para los electrodos en punta, la diferencia de potencial de disrupción es menor.

En el caso de que los electrodos sean grandes y planos, dado el material de los mismos y el gas, la tensión disruptiva depende solamente del producto pd , donde p es la presión del gas y d la distancia entre los electrodos. Así, la tensión disruptiva a la presión atmosférica y a la distancia de 5 cm entre los electrodos, es la misma que a la presión de 0,5 atm y a la distancia de 10 cm entre los electrodos.

La distancia entre los electrodos a que surge la disrupción a la tensión dada, se denomina *distancia disruptiva* o *distancia explosiva* (de la chispa).

En la tabla XIV se dan las distancias disruptivas de una serie de casos particulares.

Tabla XIV

Distancia disruptiva (en milímetros) en el aire a la presión atmosférica

Diferencia de potencial (en V)	Distancia entre los electrodos de forma:		
	punti- aguda	esférica de 5 cm de diá- metro	plana
20 000	15,5	5,8	6,1
40 000	45,5	13	13,7
100 000	220	45	36,7
200 000	440	262	75,3
300 000	600	530	114

4. Efluvio (eléctrico). Un tipo especial de descarga es el llamado efluvio (eléctrico), que se produce a presiones relativamente elevadas (como la atmosférica), cuando el campo en el espacio de disrupción es muy irregular debido al pequeño radio de curvatura de uno o de los dos electrodos. La ionización y fluorescencia del gas tienen lugar en una estrecha capa cerca de los electrodos; en el resto de la parte del gas la conducción es debida al movimiento de iones de ambos signos. En la transmisión de corriente de alta tensión por hilos conductores, el efluvio eléctrico es un fenómeno perturbador de gran importancia.