

## Cambios de estado

POR EL DOCTOR RAUL WERNICKE

Los tres estados de agregación — *sólido, líquido y gaseoso* — que presentan los cuerpos, según la presión y temperatura a que se les somete, pueden *coexistir simultáneamente y en contacto*, es decir, pueden formar un estado de *equilibrio* entre ellos, pero sólo bajo ciertas condiciones, perfectamente definidas, que en el presente artículo nos proponemos establecer.

Tomemos como ejemplo típico el agua, cuyos tres estados nos son bien familiares, y veamos qué factores definen los equilibrios *hielo-agua, hielo-vapor, agua-vapor y hielo-agua-vapor*, o diciendo lo mismo en otras palabras, veamos en qué condiciones permanecerán indefinidamente en equilibrio el vapor en contacto del agua, el vapor en contacto del hielo, el agua en contacto del hielo y finalmente el agua en contacto del vapor y del hielo. Se entiende que al hablar de agua y vapor, me refiero al agua líquida y al vapor de agua. *Se dice que están indefinidamente en equilibrio* los diferentes estados de un cuerpo, cuando no se observan transformaciones de una en otro, o sea, cuando las masas de cada uno de los estados en *contacto se mantienen constantes*. Es evidente, que si conocemos los factores que definen el equilibrio entre dos estados, sabremos también qué factores deberemos modificar para producir un desplazamiento del equilibrio en un sentido determinado, o sea para provocar un cambio de estado.

Imaginemos el siguiente experimento. En un recipiente A (fig. 1) perfectamente hermético, en comunicación con un manómetro M, y provisto del tubo de salida S, introducimos una cierta cantidad de agua.

Colocamos el recipiente A en un termostato B, es decir, en un aparato

que, con cualquier dispositivo adecuado, nos permita mantener perfectamente constante una temperatura cualquiera y obtendremos así en A la temperatura constante  $t^{\circ}$  que se leerá en el termómetro T. Hacemos ahora el vacío por S y el manómetro empezará a descender. Al cabo de un cierto tiempo, cuando hayamos extraído todo el aire que había en A, el manómetro marcará una presión constante, aunque sigamos aspirando por S. Esta aspiración extraerá vapor de agua solamente, y a medida que la prolonguemos irá disminuyendo la cantidad de agua líquida contenida

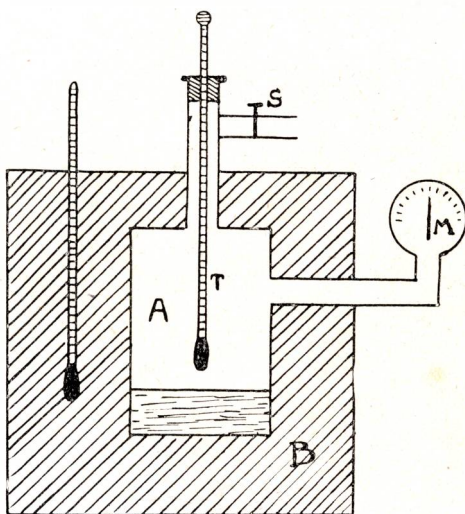


Fig. 1

en A, que se ha ido evaporando. Tan pronto como toda esta agua se haya evaporado, si continuamos haciendo el vacío, volverá nuevamente a descender el manómetro.

Es decir que mientras en el interior de A, *había solamente agua y su vapor*, la presión se ha mantenido perfectamente constante, siendo esta presión debida al vapor en contacto del líquido. Podemos repetir este experimento, y mientras operamos a la misma temperatura  $t^{\circ}$ , llegaremos siempre al mismo valor de la presión constante. Se dice que esta presión constante que adquiere el vapor en contacto con el líquido a la temperatura  $t^{\circ}$ , *es la tensión del vapor* de dicho líquido a la temperatura  $t^{\circ}$ .

Si al repetir el experimento modificamos la temperatura, observaremos que para cada uno de sus valores  $t^{\circ}$ ,  $t^{\circ'}$ , etc., obtenemos distintas presiones constantes, y en forma tal, que para mayor temperatura corres-

ponde mayor presión. La tensión de vapor es una función directa de la temperatura, es decir, depende proporcionalmente de la temperatura.

Estos valores han sido perfectamente determinados para muchos líquidos y en especial para el agua.

En el siguiente cuadro anoto algunos de estos valores.

*Tensiones de vapor del agua líquida (1)*

	m. m. Hg.		m. m. Hg.
— 15° . . . . .	1.429	70° . . . . .	233.8
— 10° . . . . .	2.144	80° . . . . .	355.5
— 5° . . . . .	3.158	90° . . . . .	526.0
0° . . . . .	4.579	100° . . . . .	760.0
5° . . . . .	6.543	150° . . . . .	3568.7
10° . . . . .	9.210	200° . . . . .	11647.—
20° . . . . .	17.539	250° . . . . .	29771.—
30° . . . . .	31.83	300° . . . . .	64290.—
40° . . . . .	55.34	350° . . . . .	123660.—
50° . . . . .	92.54		
60° . . . . .	149.5		

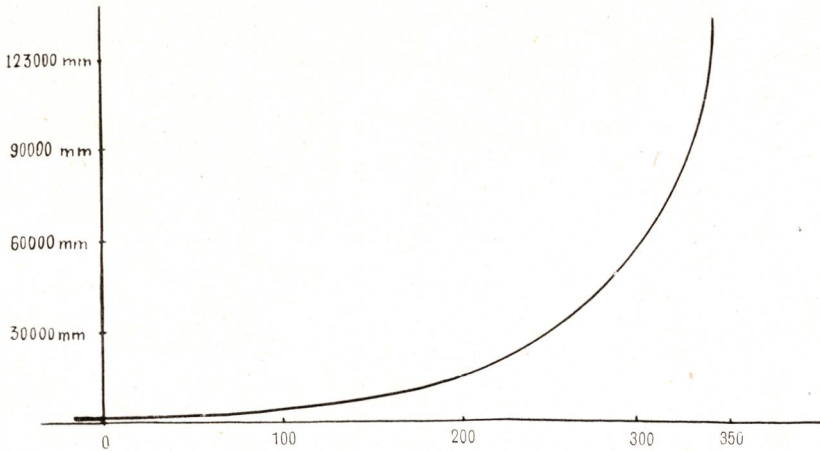


Fig. 2

Si representamos gráficamente estos valores, tomando como ejes de coordenadas las tensiones para ordenadas y las temperaturas para abscisas obtendremos una curva como la representada en el gráfico adjunto (fig. 2).

Esta curva nos indica el valor que toma la presión cuando mantenemos agua en contacto de su vapor a cada temperatura.

(1) Datos sacados de *Physikalisch Chemische Tabellen* de Landolt-Börnstein (1912-1920).

Imaginemos ahora otro experimento. El cilindro A, contenido en el termóstato B, y provisto del pistón P, está completamente lleno de agua pura. Al elevar el pistón, se hará el vacío sobre el agua, pero inmediatamente se evaporará ésta, tomando el vapor la tensión correspondiente a la temperatura en que opero. Si alzo más el pistón, se forma más vapor, pero su presión será siempre la misma, mientras la temperatura sea constante, como es nuestro caso. Si elevo suficientemente el pistón hasta conseguir evaporar

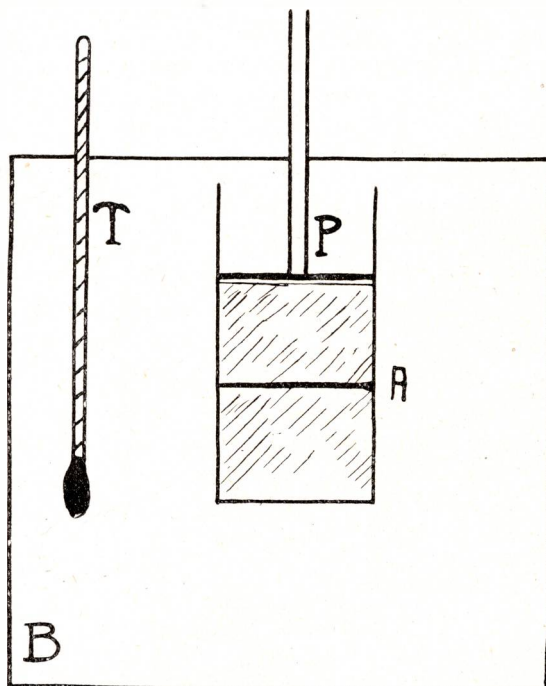


Fig. 3

todo el agua, la presión se mantendrá constante hasta el instante en que se evapore la última gota de agua, que posee el vapor para ocupar el espacio producido por el desplazamiento del pistón. A partir de este momento, en que sólo hay vapor y ya no vapor en presencia del líquido, a medida que elevo el pistón, disminuirá la presión en el interior del cilindro.

Si ahora hacemos descender el pistón, naturalmente que operando siempre a la misma temperatura, el vapor que se había distendido se irá comprimiendo, la presión en el cilindro irá aumentando. Pero tan pronto como la presión del vapor alcance el valor de la tensión de vapor de agua a la temperatura en que experimentamos, el menor descenso del pistón provo-

cará la condensación del vapor y se formará nuevamente el sistema agua-vapor. Nuevos descensos del pistón provocarán nuevas condensaciones de vapor, pero la presión se mantendrá constante, mientras haya vapor que pueda condensarse. Si desaparece todo el vapor, si el pistón queda en contacto directo del agua, ya no se le podrá hacer descender fácilmente, pues el agua es muy poco comprensible, y al menor desplazamiento corresponderán unas presiones enormes en el interior del cilindro.

Vemos, pues, que para la temperatura del experimento sólo existe una presión — la de tensión del vapor — para la cual es posible el equilibrio agua-vapor, y para cualquier otra temperatura sucederá lo mismo. De ahí que a la curva de la figura 2, se la llame *curva de equilibrio del sistema agua-vapor*.

Cualquier punto por encima o debajo de esta curva, o sea cualquier punto correspondiente a presiones y temperaturas diferentes a las de la curva, representan o bien el estado líquido o el de vapor, pero nunca el equilibrio de ambos. La zona que está por encima de la curva es la zona del estado líquido y por debajo de la curva la zona del estado de vapor.

Si nosotros sabemos que en un recipiente perfectamente cerrado, que contiene solo agua pura, en su interior reina la presión  $P$ , estando a la temperatura  $t^\circ$ , la figura 4 nos dice que el punto correspondiente a esta presión  $P$  y temperatura  $t^\circ$  está comprendido en la zona del vapor, por lo tanto el recipiente contiene el agua al estado de vapor solamente.

Si en cambio tuviera en su interior la presión  $P'$ , siempre a la temperatura  $t^\circ$ , contendría sólo agua líquida (fig. 2). Para que pudiera haber agua y vapor simultáneamente, a la temperatura  $t^\circ$  debería haber la presión  $P''$ .

En el segundo experimento imaginado, hemos desplazado un sistema a lo largo de una paralela al eje de las presiones, correspondiente a una temperatura  $t^\circ$ . Es decir, que manteniendo constante su temperatura le hemos hecho tomar todas las presiones imaginables, hemos realizado un fenómeno *isotérmico*.

Podemos ahora tomar un sistema y hacerlo recorrer los puntos a lo largo de una paralela al eje de las temperaturas, mantener constante su presión dejando que su temperatura varíe, es decir, hacer una transformación *isobárica*.

Supongamos tener un cilindro con su pistón, que contiene agua a la presión  $P$ , y temperatura  $t^\circ$ . La (fig. 3) nos muestra que contendrá agua líquida solamente. Calentemos el cilindro y su contenido manteniendo constante la presión. El agua se dilatará y no se evaporará hasta alcanzar la temperatura  $t^\circ$ . A partir de este instante el agua se evaporará, pero su temperatura no variará, a pesar de continuar el calentamiento, mientras ten-

gamos agua en presencia de vapor. Una vez que toda el agua se haya evaporado, podremos entonces aumentar la temperatura, es decir, penetraremos en la zona del vapor. A la presión  $P$ , y temperatura  $t''$ , o como se dice, en el punto  $P''$ , la temperatura del sistema se mantiene en constante, a pesar de que lo calentamos, es decir, de que le entregamos calor. ¿En qué invierte el calor absorbido, si su temperatura no varía? Este calor es invertido en producir el cambio de estado. Para cada gramo de agua que se eva-

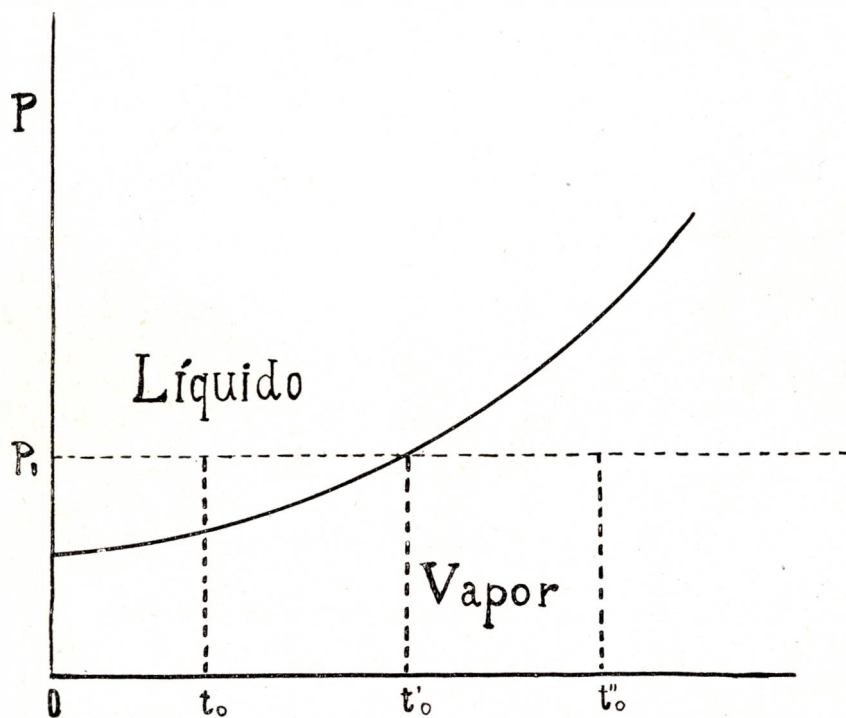


Fig. 4

para el sistema absorbe 535 calorías. Este calor necesario para producir el cambio de estado de un gramo de substancia, sin modificar su temperatura, se llama *calor latente de cambio de estado*. El calor de vaporización del agua es de 535 calorías, vale decir, que para transformar un gramo de agua a  $100^\circ$  en un gramo de vapor de agua también a  $100^\circ$ , absorbe 535 calorías.

El desplazamiento realizado a la presión  $P$ , en el sentido de las temperaturas crecientes, podemos efectuarlo en el sentido contrario. Si partimos del punto  $P'''$  (fig. 3), es decir, del cilindro lleno de vapor solamente, el enfriamiento producirá una contracción del vapor a la presión  $P$ , y recién

al llegar al punto P, *t'* aparecerá agua líquida (1), el ambiente se halla saturado de vapor, o sea, P, es la *tensión del vapor saturado a t'*.

Continuando el enfriamiento, el sistema se mantendrá en el punto P, *t'*, hasta condensación completa del vapor. Cuando este estado desaparezca, el enfriamiento producirá descenso de temperatura, el sistema penetrará en la zona líquida. Mientras el vapor se licuaba, cada gramo de vapor desprendía 535 calorías al pasar al estado líquido, de ahí que en el punto P, *t'* no se observaba descenso de temperatura del sistema, a pesar de que continuamente le sustraíamos calor.

El mismo fenómeno de vaporización que hemos observado cuando está el agua en el vacío, se produce también cuando se halla en una atmósfera cualquiera pero con más lentitud. Si en un recipiente cerrado introducimos un poco de agua, el ambiente interior gaseoso empieza a llenarse de vapor hasta que la presión parcial de éste, alcance el valor de la tensión del vapor del agua, correspondiente a la temperatura de experimentación. En ese instante cesa la evaporación, se dice que la at-

(1) En este fenómeno están fundados los higrómetros de condensación (Daniell Crova, Allouard, etc.). Se entiende por estado higrométrico del aire la relación existente entre la tensión parcial del vapor de agua en la atmósfera y la que habría si a la misma temperatura estuviera saturada. Por lo tanto su valor máximo es 1, pero habitualmente se da el valor obtenido multiplicando por 100 esta relación. Estado higrométrico 100 corresponde a la atmósfera saturada de vapor de agua, o a atmósfera absolutamente seca, etc.

Para determinar el estado higrométrico hay que conocer la tensión del vapor de agua en la atmósfera y la temperatura ambiente. Si tomamos una superficie brillante y la enfriamos lentamente en contacto del aire, llegará un momento en que pierde su brillo (punto de rocío), porque sobre ella se deposita una tenue capa de agua, proveniente de vapor de la atmósfera que se ha condensado. La temperatura de la superficie brillante, fácilmente determinable, corresponde a la temperatura de saturación del vapor en la atmósfera. Conocida esa temperatura se conoce la tensión de vapor en el aire, pues basta para ello consultar las tablas respectivas. Relacionando esta tensión, a la correspondiente al agua para la temperatura ambiente y multiplicando por 100 esta relación, se obtiene el estado higrométrico.

Si el punto de rocío es 5° y la temperatura ambiente 18°, tendremos :

Tensión de vapor del agua a 5° : 6.54 mm. Hg.	}	Sería la tensión del vapor en la atmósfera.
Tensión de vapor del agua a 18° : 14.78 mm. Hg.	}	Sería la tensión del vapor en la atmósfera, si estuviera saturada a la temperatura ambiente.

$$\text{Relación } \frac{6.54}{14.78} = 0.42.$$

$$\text{Estado higrométrico} = 100 \times 0.42 = 42.$$

mósfera interior está *saturada de vapor*, pues contiene el máximo de vapor posible a esa temperatura. Si introdujéramos nueva cantidad de vapor, éste se condensaría, manteniéndose el equilibrio agua-vapor que preexistía. A las tensiones de vapor de un líquido, suele llamársele también *tensiones de vapor saturado*.

La vaporización lenta que a diario observamos es una consecuencia de la tensión de vapor de los líquidos. Un cristizador con agua, abandonado sobre una mesa, se seca completamente al cabo de horas o días. El agua emite vapores continuamente, pues los movimientos de la atmósfera desalojan el aire en contacto del agua, e impiden que se sature. En una atmósfera húmeda, la vaporización será más bien lenta, pues la velocidad de ésta depende de las diferencias de tensiones de vapor del agua y de la atmósfera en contacto. En una atmósfera saturada, la vaporización es nula.

Para acelerar la vaporización colocaremos el cristizador con agua a la mayor temperatura posible, en un ambiente seco, o mejor aún en el vacío; o sino también en un ambiente continuamente renovado, por ejemplo, en una corriente de aire. En el laboratorio se usan a diario estas indicaciones, para concentrar líquidos, desecar órganos, etc.

El enfriamiento producido por las corrientes de aire, la eficacia de los ventiladores, se debe al frío producido por evaporación. La corriente de aire acelera la evaporación, y ésta se produce con absorción de calor, calor que lo retira el agua de los cuerpos en cuyo contacto se halla. El sudor que nos cubre el cuerpo en verano, constituye, pues, una defensa natural contra la excesiva temperatura ambiente, y por eso se sufre menos de calor en los climas secos que en los húmedos. Igualmente, el calor seco es mucho más tolerado por los organismos que el calor húmedo. Después del baño, cuando tenemos el cuerpo húmedo, es mayor el frío que sentimos, que cuando estábamos sumergidos en el agua fría, etc.

Recíprocamente, para evitar la evaporación, nos pondremos en las condiciones opuestas: baja temperatura, ambiente saturado, la renovación escasa o nula. Para evitar el enfriamiento de un líquido, además de su aislación térmica, lo pondremos en condiciones de que no se evapore. Una delgada capa superficial de parafina líquida, aceite, etc., evita la evaporación y por eso es que ciertos líquidos (caldo con capa de grasa sobrenadante, leche con nata, etc.), se enfrían más lentamente. En estos casos conviene soplar no sobre el líquido, sino en su seno, valiéndonos de un tubo, bombilla, etc.

Cuando la tensión de vapor de un líquido es igual o ligeramente superior a la presión que soporta, se produce una evaporación brusca, deno-

minada *ebullición*. Esta se caracteriza porque el vapor se desprende no solo de la superficie libre, sino también de las superficies en contacto con las paredes del recipiente y aún del seno del líquido mismo. Cuando observamos esta operación tumultuosa, cuando se produce la ebullición, decimos vulgarmente que el líquido hierve. *El punto de ebullición* de un líquido es, por lo tanto, la temperatura a la cual su tensión de vapor es igual a la presión que soporta. El punto de ebullición no es una constante para cada líquido, pues depende de la presión que soporta. Pero existe la convención, de que cuando no se indique nada especialmente, los puntos de ebullición comúnmente expresados se refieren a los líquidos sometidos a la presión de una atmósfera. En estas condiciones el punto de ebullición es constante.

De todo lo dicho deduciremos sin mayor esfuerzo, las conocidas leyes de la ebullición, consignadas en todos los tratados elementales de física.

a) El punto de ebullición es una constante para cada líquido (considerado a la presión atmosférica);

b) El punto de ebullición puede variar, si varía la presión atmosférica. A mayor presión, mayor punto de ebullición e inversamente;

c) Mientras dure la ebullición, la temperatura del líquido se mantiene constante (temperatura de equilibrio líquido-vapor a la presión considerada);

d) Todo líquido al evaporarse consume una cierta cantidad de calor denominada calor latente de vaporización.

A continuación damos un cuadro con puntos de ebullición de algunas sustancias, determinados a la presión normal de una atmósfera :

*Puntos de ebullición de algunas sustancias a la presión de 760 mm. Hg. (1)*

	Grados		Grados
Hidrógeno . . . . .	— 252.6	Eter etílico . . . . .	+ 34.6
Nitrógeno . . . . .	— 195.7	Acetona . . . . .	56.7
Óxido de carbono . . . . .	— 190.—	Bromo . . . . .	58.7
Oxígeno . . . . .	— 182.8	Cloroformo . . . . .	61.—
Hidrógeno sulfurado . . . . .	— 60.3	Alcohol metílico . . . . .	64.7
Cloro . . . . .	— 33.6	Alcohol etílico . . . . .	78.4
Anhidrido sulfuroso . . . . .	— 10.—	Agua . . . . .	100.—
Cloruro de etilo . . . . .	+ 14.—	Iodo . . . . .	185.3
		Azufre . . . . .	444.—
		Mercurio . . . . .	357.—
		Zinc . . . . .	920.—
		Plomo . . . . .	1525.—
		Estaño . . . . .	2270.—
		Hierro . . . . .	2450.—

(1) Datos sacados de la citada obra de LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*.

La *licuación* o *licuefacción* es el proceso inverso a la evaporación o vaporización, y consiste por lo tanto en el pase del estado gaseoso al líquido. Debemos hablar aquí dos palabras referente a la licuefacción de los gases, y a la diferencia que se puede establecer entre gases y vapores.

El gráfico de equilibrio líquido-vapor, presenta una forma semejante para todos los cuerpos y él nos demuestra que, a partir de un gas o vapor, varios son los caminos posibles para transformarlo en líquido, para introducirlo en la zona líquida.

Supongamos tener un gas a la presión  $P_1$  y temperatura  $t'$ . Para licuarlo podremos: enfriarlo continuamente sin variar su presión; al llegar a la

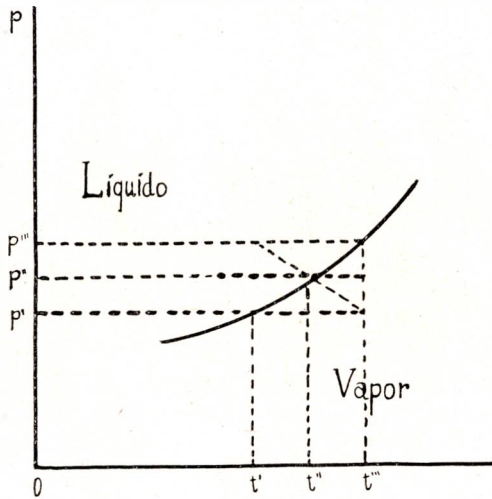


Fig. 5

temperatura  $t''$ , se producirá la licuación. Aumentar la presión, sin enfriarlo; al alcanzar la presión  $P_2$  el gas se licúa. O finalmente producir las dos variaciones simultáneamente, es decir, comprimir y enfriar el gas. Para un punto  $P_3/t'''$ , que no requiere ni tanta presión ni tanto enfriamiento como en los casos anteriores, habremos conseguido la licuación. De estos tres métodos nos valemos para producir la licuación de los gases.

Pero no siempre podremos seguir cualquiera de los tres caminos señalados, indistintamente. La experiencia demuestra que para cada gas existe una temperatura límite, por arriba de la cual es imposible licuarlo, por más elevadas que sean las presiones que se le ejerzan. A esta temperatura se la ha llamado *punto crítico*, y para mayores valores, no existe el estado líquido de dicho cuerpo.

He aquí algunos puntos críticos :

	Grados bajo cero		Grados bajo cero
Helio . . . . .	268	Anhidrido carbónico . . . . .	31
Hidrógeno . . . . .	241	Etano. . . . .	35
Nitrógeno . . . . .	146	Acetileno. . . . .	37
Óxido de carbono . . . . .	140	Ácido sulfhídrico . . . . .	100
Oxígeno . . . . .	118	Anhidrido sulfuroso . . . . .	157
Óxido azótico . . . . .	96	Cloro. . . . .	146

Por lo tanto, si a estos gases queremos licuarlos, tendremos ante todo

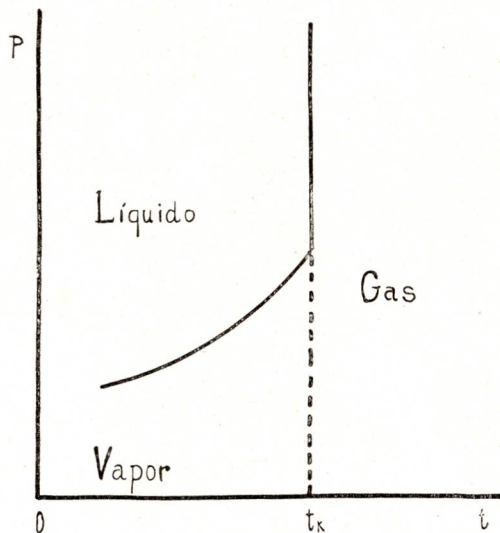


Fig. 6

que enfriarlos por debajo de su punto crítico y recién entonces podremos seguir indistintamente cualquiera de los tres caminos señalados para alcanzar la zona líquida.

La curva de equilibrio líquido-vapor termina por lo tanto en su intersección con la paralela al eje de las presiones correspondientes al valor de la temperatura crítica. A la derecha de esta línea no existe el estado líquido; es imposible licuar un gas por simple presión. A su izquierda, en cambio, es posible licuarlo por simple presión. La diferencia que se reconoce entre gas y vapor reside en que el cuerpo considerado esté a mayor o menor temperatura de su punto crítico. A un gas no se le licua por simple presión, a un vapor sí. Como se ve, se trata de una división convencional, que no siempre concuerda con el uso que habitualmente hacemos de di-

chos vocablos. Decimos que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{SA}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc., son gases, y deberíamos decir que son vapores, considerando que hablamos refiriéndonos a la temperatura ambiente y que el punto crítico de estos cuerpos es mayor que  $31^\circ$ .

Antes de abandonar el estudio del equilibrio líquido-vapor, para considerar los otros equilibrios posibles, desco ocuparme de un factor de acción que desempeña gran papel en los fenómenos biológicos y que tiene su marcada influencia en la tensión superficial a las fuerzas capilares.

Consideremos el recipiente A completamente cerrado, conteniendo una cantidad de líquido en el que está introducido verticalmente un tubo capilar. Cuando se establezca el equilibrio del sistema, tendremos en el reci-

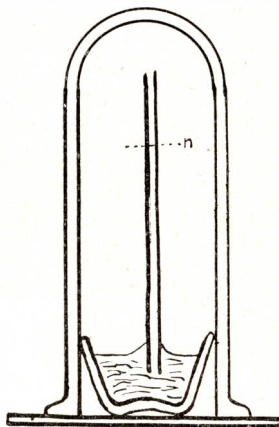


Fig 7

piente el líquido, la atmósfera de vapor saturado, y la columna líquida ascendida por el capilar que forma en su extremo superior un menisco cóncavo.

En todo medio fluido — líquido o gas — en equilibrio, la presión varía con la altura considerada, siendo constante solamente en los puntos de cada plano horizontal. En forma exagerada se evidencia bien esto, en los distintos valores que toma la presión atmosférica para las distintas alturas que se consideren. Las variaciones de presión dependen, no solo de las diferencias de alturas, sino también de la densidad del fluido. Si  $P$  y  $P'$  son las presiones en dos puntos de un fluido en equilibrio de densidad  $d$ , y cuya diferencia de altura es  $h$ , se verifica que

$$P - P' = hd \quad (1)$$

Si  $h$  es muy grande,  $d$  corresponde al valor de la densidad del fluido a lo largo de la diferencia de la altura  $h$ .

Recordaré además que todo líquido en equilibrio con su vapor debe tener una tensión de vapor igual a la presión del vapor en contacto con su superficie libre.

De esto deducimos que el líquido contenido en el capilar tiene una menor tensión de vapor que el líquido del vaso, y tanto menor será esta tensión cuanto mayor sea el ascenso capilar.

Por la ley de Jurin, se sabe que el ascenso capilar  $h$  es proporcional a la constante capilar  $\alpha$ , e inversamente proporcional al radio  $r$  del tubo y a la densidad  $D$  del líquido

$$h = \frac{2\alpha}{rD}$$

Pero la fórmula (1) nos da

$$h = \frac{P - P'}{d}$$

de donde

$$\frac{2\alpha}{rD} = \frac{P - P'}{d}$$

o finalmente

$$P - P' = \frac{2\alpha d}{r D}$$

La diferencia de tensión de vapor de un líquido considerado fuera o dentro de un tubo capilar es proporcional a la tensión superficial del líquido, inversamente proporcional al radio del tubo y depende también de la relación existente entre las densidades de los estados de vapor y líquido.

Si en vez de considerar un líquido que asciende en el capilar hubiéramos experimentado con un líquido que no lo moja y, por lo tanto, sufre una depresión en él, formando un menisco convexo, análogo razonamiento nos conducirá a establecer que en este caso el líquido dentro del capilar tiene mayor tensión de vapor que fuera de él, y la diferencia será tanto mayor cuanto menor sea el diámetro del capilar, es decir, cuanto mayor sea la depresión que sufra su nivel. La misma fórmula ya establecida nos dará el valor del aumento de la tensión de vapor del líquido dentro del capilar.

Pero como la única diferencia que presentan las superficies de los líquidos, donde se manifiesta la tensión de vapor, es una forma plana, esférico-cóncava o esférico-convexa, vemos que es esta forma de la superficie, su radio de curvatura y signo (positivo para las convexas, negativo para las cóncavas), la que determina la variación de la tensión de vapor.

Las gotas líquidas, que presentan en su totalidad superficies esféricas convexas, tienen mayor tensión de vapor que el mismo líquido considerado en un vaso a superficie plana, y aquella tensión será tanto mayor cuanto más pequeñas sean las gotas consideradas. Los líquidos contenidos en pe- queñísimos recipientes, o que están en pequeños volúmenes (células, vasos capilares, líquidos intersticiales, emulsiones, etc.) tendrán siempre mayor tensión de vapor que los mismos líquidos, considerados en grandes masas, a la misma temperatura.

La curva de tensión de vapor de las gotas líquidas no coincide, por lo tanto, con las curvas que hemos trazado. Son paralelas a éstas y desplaza- das hacia arriba (mayores tensiones para las mismas temperaturas) y tanto más cuanto más pequeñas sean las gotas.

En este fenómeno se funda, por ejemplo, el hecho de que colocando va- rias gotas de un líquido en un vaso cerrado, las gotas más pequeñas (de mayor tensión) se evaporan y, en cambio, se engrosan las grandes (de me- nor tensión); en otras palabras, se produce una verdadera destilación de gotas chicas hacia las grandes y se establece el equilibrio recién cuando queda una sola gota grande, o varias gotas de igual tamaño.

Estos fenómenos capilares tienen importancia cuando se estudia la tem- peratura de congelación de los tejidos — por las razones que más adelante veremos — y, por lo tanto, la resistencia al frío de los seres organizados. Además conduce a conclusiones muy interesantes referentes a solubilidad, estabilidad de las soluciones coloidales, etc.

Pasemos a estudiar ahora el desequilibrio entre el hielo y el vapor de agua. Si en el experimento correspondiente a la figura 1 hubiéramos colo- cado en el interior de A un trozo de hielo en vez de agua líquida, colocán- donos además dentro de ciertos límites de temperaturas, idéntica cosa hubiéramos observado a la ya descrita. El hielo tiene tensiones de vapor características para cada temperatura, valores que consignamos en el si- guiente cuadro:

Valores de las tensiones de vapor del hielo (1)

	mm. Hg.		mm. Hg.
— 89° . . .	0.00008 (1)		— 60° . . . 0.008
— 79° . . .	0.00043 (1)		— 55° . . . 0.016
— 70° . . .	0.0018 (1)		— 50° . . . 0.033
— 65° . . .	0.003		— 45° . . . 0.052

(1) Valores determinados experimentalmente por Wernicke y Sordelli, en *Anales de la So- ciedad química argentina*, (t. IV, pág. 51), 1916.

Los valores restantes son determinados por Scheel y Heuse (Tablas Landret Börns- tein, 1920).

	mm. Hg.		mm. Hg.
— 40° . . . . .	0.094	— 15° . . . . .	1.237
— 35° . . . . .	0.163	— 10° . . . . .	1.947
— 30° . . . . .	0.280	— 5° . . . . .	3.009
— 25° . . . . .	0.469	0° . . . . .	4.579
— 20° . . . . .	0.770		

Representando gráficamente estos valores, se obtiene la curva representada en la figura 5. Cada punto representa las condiciones del equilibrio hielo-vapor, o sea la presión y temperatura a las cuales pueden subsistir indefinidamente el vapor de agua en presencia del hielo. Al mismo tiempo la curva representa los *puntos de sublimación* del hielo para distintas presiones, es decir, las temperaturas a las cuales el hielo se volatiliza.

En la figura 5 vemos que la curva de equilibrio hielo-vapor divide las zonas del hielo y el vapor. Podríamos ahora repetir para este caso todas las consideraciones que hicimos para el agua-vapor, pero no creyéndolo necesario, pues el lector mismo podrá hacerlas, dediquemos el tiempo y espacio a otras reflexiones de gran interés que nos sugerirá la observación simultánea de las dos curvas de equilibrio que hemos trazado y que están representadas en la figura 8.

Observemos ante todo que las dos curvas se cortan, lo que equivale a decir que en el punto de intersección correspondiente a la presión de milímetros y a la temperatura de grados pueden coexistir los tres estados sólidos, líquido y vapor en equilibrio, siendo el único que goza de esa propiedad. Se lo llama «el punto triple», pues fuera de él sólo pueden existir cuando más dos estados en equilibrio.

Por debajo de las curvas existe la zona del vapor solamente, en cambio por encima de ellas se halla en una parte la zona del sólido y por otro la zona del líquido. Estas dos zonas deben tener definidas su parte de contacto y efectivamente existe entre ellas la curva de equilibrio sólido-líquido, cuyos puntos representan las presiones y temperaturas en las que el hielo puede estar indefinidamente en equilibrio en presencia del agua, o también representan los puntos de fusión del hielo para las diferentes presiones. Es evidente que la curva sólido-líquido debe pasar por el punto de intersección de las curvas sólido-vapor y líquido-vapor, es decir, por el punto triple. A partir de este punto, ¿qué dirección seguirá? Para el caso del hielo será una recta ligeramente inclinada hacia el eje de las presiones, lo que quivale a decir que el hielo funde a menor temperatura a altas presiones. Esto es debido — como más adelante veremos — a que el hielo disminuye de volumen al fundir. Si en cambio fuera una substancia que aumenta de volumen al fundir, como es el caso más general, la curva

estaría inclinada en sentido contrario, y sólo sería vertical en el caso de una sustancia que no variara de volumen al cambiar de estado.

Representemos ahora en un solo gráfico las tres curvas de equilibrio y veamos todo lo que de él podemos deducir.

a) Sólo existe un punto  $P, t'$  en el cual pueden existir los tres estados de agregación en equilibrio. Se dice «que el sistema es invariante», pues tan pronto se modifique la presión o temperatura se rompe el equilibrio.

b) Existen muchos puntos (a lo largo de las curvas), para los cuales es posible el equilibrio entre dos estados. Constituyen sistemas monovarian-

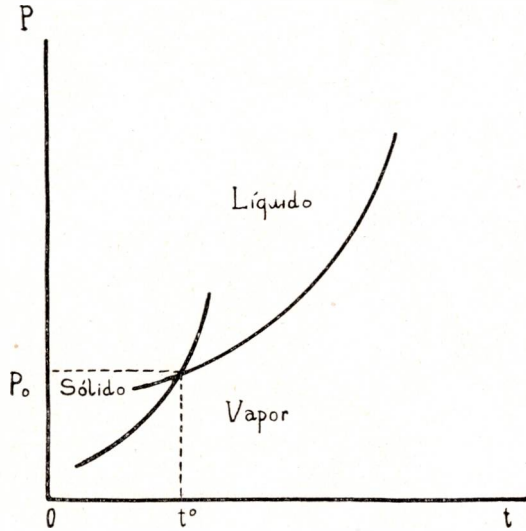


Fig. 8

tes, pues es posible modificar arbitrariamente la presión o la temperatura, pero sólo uno de estos factores, y el equilibrio persiste.

c) Hay infinitud de puntos (fuera de las curvas) en los cuales pueden existir sólo un estado de agregación. Constituyen sistemas bivariantes, pues podemos modificar al mismo tiempo la presión y la temperatura (siempre debe entenderse dentro de ciertos límites), persistiendo el mismo estado solo.

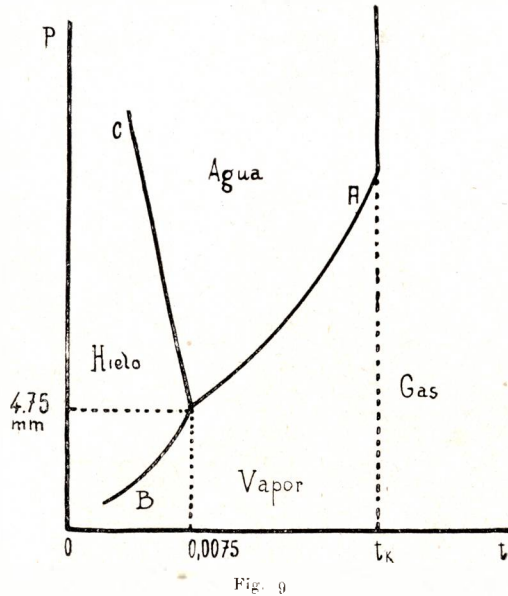
d) Por debajo de la presión  $P$ , correspondiente al punto triple, no puede existir el estado líquido, pero sí los estados sólido y vapor. Así nos explicamos que a la presión atmosférica existen sustancias que sólo conocemos al estado sólido o de vapor (sustancias que subliman), pues para verlas al estado líquido deberíamos someterlas a mayores presiones.

e) A bajas temperaturas sólo pueden existir los estados sólido y vapor,

y hasta temperaturas próximas del punto triple. Esta es otra razón por qué muchas sustancias sólo nos son conocidas al estado sólido y de vapor para las temperaturas relativamente bajas que siempre usamos.

f) Por encima del punto crítico  $t_k$  sólo puede existir el estado gaseoso. Los gases llamados *permanentes* y que tan difícilmente han sido licuados son sustancias que tienen puntos críticos muy bajos, por ejemplo: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.

En la figura 7 puede verse además que las curvas se entrecruzan en el



punto triple penetrando, por ejemplo, la curva líquido-vapor en la zona del sólido.

Los puntos correspondientes a este último segmento de la curva corresponden a *falsos equilibrios*, de existencia real, pero eminentemente inestables.

Nosotros podemos enfriar el agua por debajo de  $0^\circ$ , producir la *sobrefusión*, pero sabemos que muy fácilmente provocaremos la congelación instantánea. Basta agitar el líquido, introducirle un cristal de hielo, etc., el equilibrio se rompe, transformándose el sistema en el equilibrio « estable » a la presión y temperatura en que se experimenta.

Si consideramos una transformación a la presión atmosférica y con absorción constante de calor, a partir de  $100^\circ$  bajo cero, o sea a partir de hielo, en el caso del agua, este calentamiento continuo producirá variacio-

nes térmicas que dependerían de los calores específicos del cuerpo y de los cambios de estado que se produzcan.

Al pasar de  $-100^{\circ}$  a  $0^{\circ}$ , supongamos experimentar sobre 1 gramo de hielo; éste absorberá 50 calorías, pues su calor específico es de 0.5 calorías. A  $0^{\circ}$  se produce la fusión con absorción de 80 calorías, que es el calor latente de fusión. Para calentar el agua de  $0^{\circ}$  hasta  $100^{\circ}$  consumiremos 100 calorías, por la definición de la unidad caloría, y a  $100^{\circ}$  evaporará el agua con absorción de 535 calorías, que es el calor latente de vaporización. A partir de esta temperatura consumirá 0.5 calorías (calor específico del vapor), así que para llegar a  $200^{\circ}$  habrá absorbido el gramo de vapor 50 calorías. (1)

Esta transformación *isobárica* (a presión constante) queda representada por el siguiente gráfico. (Fig. 10)

*Calentamiento constante de 1 gramo de agua a la presión atmosférica*

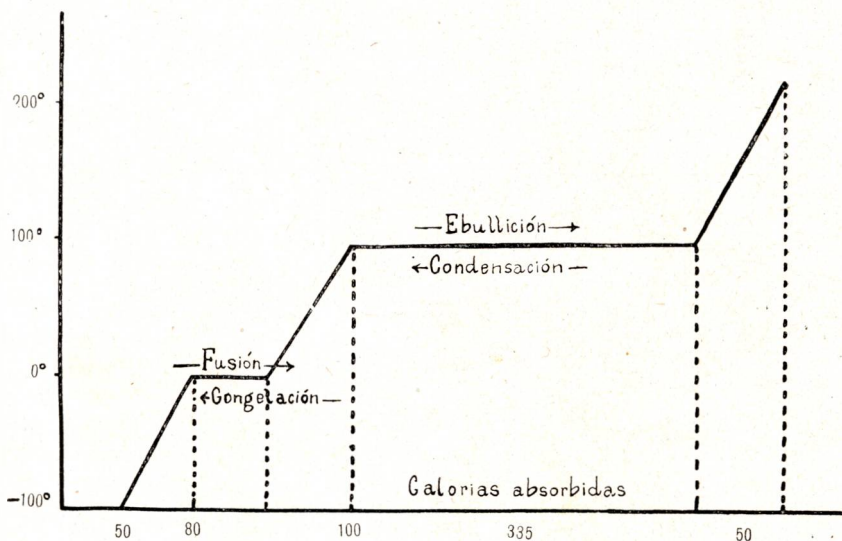


Fig. 10

Si siguiéramos ahora la transformación isobárica en el sentido inverso, de  $200^{\circ}$  a  $100^{\circ}$ , recorreríamos nuevamente los mismos puntos pero en el

(1) En todos nuestros razonamientos hemos considerado como absolutamente constantes los calores específicos, calores latentes, etc. y no hemos tenido en cuenta las transformaciones, que además de los cambios de estado de agregación, pueden presentarse con los cambios de temperatura (alotropía, isomorfismo, etc.). Pero en un desarrollo del carácter elemental que tiene éste, no creo conveniente complicar tanto las cosas. Basta que sepamos que en realidad las cosas pasan en una forma algo más compleja.

sentido contrario. En vez de absorción de calor, se produciría desprendimiento de calor; la transformación requeriría un enfriamiento continuo.

Volvamos ahora a considerar la influencia de la tensión superficial en la tensión de vapor. Dijimos que la curva líquido-vapor de una superficie convexa (gotas, líquidos en pequeñas masas, etc.) corre por encima de la curva correspondiente al líquido con superficie plana y por debajo la curva de superficie cóncava. Habrá por lo tanto un desplazamiento del punto triple y también de las otras curvas de equilibrio y en el sentido de que los líquidos de superficie libre convexa congelarán y hervirán a menor temperatura, los de superficie cóncava a mayor temperatura, que el mismo líquido con superficie libre plana.

Los líquidos contenidos en células, capilares, espacios delgados, que forman gotas, etc., congelan a temperaturas tanto más bajas cuanto más reducidos sean sus volúmenes, cuanto mayor sea su curvatura. Este es un factor importante en la resistencia a la congelación de los tejidos y es una causa de error en el estudio tonométrico (crioscopio, ebulloscopio) de los contenidos celulares.

Deberíamos aún estudiar los *desplazamientos del equilibrio*, o sea el célebre principio de Le Chatelier-Braun. Este principio tiene una aplicación universal, para cualquier equilibrio físico o químico y permite prever el sentido de la modificación del sistema cuando varía uno de los factores de acción. Dejaremos este interesante estudio para un próximo artículo en el que trataremos la *Regla de las fases*, para lo que ya tenemos mucho adelantado con lo hasta ahora dicho.

Buenos Aires, mayo de 1922.