

TOMO XI - NÚMEROS 74-75

CHEMIA

REVISTA DEL CENTRO ESTUDIANTES
DEL DOCTORADO EN QUÍMICA



BUENOS AIRES - JUNIO 1939

CENTRO ESTUDIANTES DEL DOCTORADO EN QUIMICA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES - R. A.

C H E M I A

TOMO XI



BUENOS AIRES

1939

Dr. Reinaldo Vanossi
— Donación —

CHEMIA

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: MAURICIO F. BÜHLER

En este número:

ISNARDI: *El Tercer Principio de la Termodinámica y los llamados valores absolutos de la entropía.*

KLOBASSA: *Construcción de aparatos de vidrio.*

— *Artificios útiles para el laboratorio.*

Centro Estudiantes del Doctorado en Química

COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1939-1940

<i>Presidente</i>	CARLOS MARÍA AZZI
<i>Vicepresidente</i>	JOSÉ ROSEMBAUM
<i>Secretario</i>	OMAR ARGENTINO GUAGNINI
<i>Prosecretario</i>	ALBERTO A. FERNÁNDEZ
<i>Tesorero</i>	GUILLERMO P. RICHAUD GARMENDIA
<i>Protesorero</i>	SRTA. LAURA RENARD

DELEGADOS

Por 5º Año	JOSÉ GERARDO VIDELA
» 4º »	ÁTILIO R. MAGNASCO
» 3er. »	RAMÓN LEIGUARDA
» 2º »	JUAN ALEJANDRO MC. MILLAN
» 1er. »	ALBERTO RIVA POSSE

SUB-COMISIONES

<i>Biblioteca</i> . . <i>Presidente</i>	EDUARDO QUEVEDO CAPDEVILA
<i>Cultura</i> »	ENRIQUE DUPRAT
<i>Apuntes</i> »	RAMÓN LEIGUARDA
»	JUAN A. MC. MILLAN
<i>Fiestas</i> »	SRTA. DORA AXENFELD
»	ERNESTO BRIGL
<i>Rev. de canje</i> »	ARTURO BURLE
<i>Propaganda</i> »	PÍO LUIS DUGHETTI
<i>Director de « Chemia »</i> . .	MAURICIO F. BÜHLER
» <i>del « Boletín »</i> . .	RUBÉN FERNÁNDEZ MENÉNDEZ

Tesorería, Secretaría, Venta de Publicaciones, Biblioteca y demás actividades administrativas:

Todos los días de 17,30 a 19,30

Teófilo Isnardi

EL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA Y LOS LLAMADOS VALORES ABSOLUTOS DE LA ENTROPIA

Nos proponemos exponer en forma sencilla el significado del principio de Nernst-Planck y mostrar que los llamados « valores absolutos » de la entropía son puramente convencionales.

§ 1. LAS CONSTANTES DE ENTROPÍA. — Como es bien sabido, la entropía es una función de estado definida para cada sustancia a menos de una constante arbitraria. Esta constante carece de significado físico, porque en nuestras consideraciones termodinámicas sólo intervienen las *diferencias* de entropías entre los diversos estados posibles de un sistema. Tales diferencias, son en principio accesibles a la determinación experimental, siendo suficiente para ello imaginar un proceso *reversible* que condujera de un estado a otro, y calcular las cantidades de calor que serían entregadas por las fuentes caloríficas, en equilibrio térmico con el sistema, que fueran necesarias para realizarlo. Será entonces:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad [1]$$

estando la integral extendida a todo el proceso reversible considerado. El valor de ΔS es, desde luego, independiente de este proceso, porque S es función de estado.

Podemos, pues, asignarle un valor convencional a la entropía de un determinado estado E_0 de cada sustancia, con lo

cual quedarán fijados los valores de aquélla en todos los estados de la misma sustancia. Pero la elección de los estados E_0 de diversas sustancias y de los respectivos valores de la entropía no serán independientes entre sí, si existe la posibilidad de transformar unas sustancias en otras. Si, por ejemplo, hemos fijado los valores de la entropía del hidrógeno y del iodo, quedarán determinados los valores de la entropía del ácido iodhídrico, porque siempre será posible idear un proceso para transformar en forma reversible aquéllos en éste.

Por lo tanto, análogamente: mientras excluyamos la consideración de trasmutaciones reversibles de los elementos, y admitiendo que toda transformación química (síntesis, por ejemplo) puede imaginarse realizada en forma reversible, las entropías de todas las sustancias de la naturaleza sólo dependen de un número de constantes arbitrarias igual al número de elementos químicos. Tales constantes quedan fijadas asignando un valor convencional a la entropía de un determinado estado de *cada* elemento químico.

§ 2. EL PRINCIPIO DE NERNST-PLANCK; SU SIGNIFICADO. — El tercer principio de la termodinámica permite considerar algunos procesos relativamente sencillos para efectuar los cálculos a que nos referíamos; más aún, resuelve la cuestión inmediatamente (§ 5).

Dicho principio afirma, en la forma de PLANCK:

Todas las sustancias al estado sólido tienen en el cero absoluto igual entropía (desde luego, independiente de la presión) (*).

Necesitamos precisar el significado físico de este principio, y establecer que se lo puede comprobar experimentalmente; en caso contrario, carecería de sentido.

Desde luego, la afirmación que enuncia el principio sólo tiene sentido físico cuando se trata de sustancias que puedan transformarse reversiblemente unas en otras. No lo tiene afirmar que las entropías del hierro y del cobre son en

* Véase también el § 8.

el cero absoluto iguales, si excluimos la posibilidad de transformaciones reversibles de uno en otro; porque entonces no existirá proceso reversible alguno al que pudiéramos aplicar la fórmula [1] para comprobar que es $\Delta S = 0$. Con mayor razón, tampoco tiene significado físico alguno afirmar que en el cero absoluto la entropía de 1 kg de cobre es igual a la de 2 kg de cobre.

Limitémosnos, pues, al caso de sustancias que puedan transformarse unas en otras (por ejemplo, todas las especies químicas constituidas por iguales elementos, incluyendo a estos). La afirmación de que sus entropías son iguales en el cero absoluto en el estado sólido presupone que, para cada una de ellas, la integral que figura en la fórmula [1] *no* crece indefinidamente cuando T tiende a cero; o dicho en otros términos, presupone que la integral *converge*, hacia un límite (finito) cuando $T \rightarrow 0$. En caso contrario, el principio no tendría sentido, porque no lo tiene la igualdad tratándose de infinitos. No obstante, podría tener aún significado la siguiente afirmación: (NERNST): *La diferencia de las entropías de dos estados de un sistema sólido tiende a cero hacia el cero absoluto* (independientemente de las respectivas presiones) (*).

(*) Si G y F son el potencial termodinámico (isobaro) y la energía libre del sistema, respectivamente, se tienen las fórmulas:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = S.$$

Si los subíndices 1 y 2 se refieren a dos estados de un sistema condensado a la misma temperatura, será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial A_p}{\partial T} = \frac{\partial A_v}{\partial T},$$

donde A_p y A_v son la « afinidad » o trabajo útil máximo. El enunciado anterior expresa, por lo tanto:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v = 0;$$

que es su forma originaria.

En efecto, la diferencia de dos integrales divergentes puede ser una integral convergente (si aquellas « divergen del mismo modo ») (*).

Vemos así la diferencia entre los enunciados de Nernst y de Planck, en cuanto el segundo es más restrictivo, desde el punto de vista matemático. También lo es desde el punto de vista físico. Sea, por ejemplo, un gramo-átomo de azufre *octaédrico*; asignémosle el valor cero de la entropía a 273° absolutos y 1 atm. Para calcular su entropía a la temperatura T_0 nos basta imaginar que lo enfriamos (o calentamos) reversiblemente y a presión constante. Será, según [1]:

$$S_0 = \Delta S = \int_{273^\circ}^{T_0} \frac{c \, dT}{T} \quad [2]$$

donde c es el calor específico a presión constante de 1 atm. Para que la integral converja cuando $T_0 \rightarrow 0$, según exige el enunciado de Planck, es necesario y suficiente que c tienda a cero con T más rápidamente que éste. Por lo tanto, el enunciado de Planck exige que *el calor específico de todos los sólidos tienda a cero y en cierta forma hacia el cero absoluto*. Esta no es una consecuencia de aquel principio, sino una condición previa para que tenga sentido.

Si ahora consideramos un gramo átomo de azufre *prismático* y suponemos que su entropía a 273° y 1 atm. es S'_{273} (ésta ya no puede elegirse arbitrariamente, según el § 1) y c' su calor específico, será:

$$S'_0 = S'_{273} + \int_{273}^{T_0} \frac{c' \, dT}{T}; \quad [2']$$

y por lo tanto:

$$S'_0 - S_0 = S'_{273} + \int_{273}^{T_0} \frac{(c' - c) \, dT}{T} \quad [3]$$

(*) Por ejemplo:

$$\int_{x_0}^x \left(a + \frac{1}{x} \right) dx - \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \int_{x_0}^x a \, dx.$$

Las dos primeras divergen para $x_0 \rightarrow 0$ y la última converge hacia el límite ax .

Para que el enunciado de Nernst tenga sentido es necesario que sea convergente la integral que figura en esta expresión, y para ello debe tender a cero (y en cierta forma) la diferencia $c' - c$. Es decir, el enunciado de Nernst sólo exige que *la diferencia de los calores específicos de dos sólidos (que puedan transformarse uno en otro) tienda a cero hacia el cero absoluto (y en cierta forma)*.

En otras palabras: el principio de Nernst exige que en el cero absoluto el calor molar de un compuesto sea igual a la suma de los calores atómicos de sus componentes, medidos al estado sólido (*ley de Kopp*); el principio de Planck exige, además, que unos y otros sean nulos. Este último es, pues, más restrictivo, y comprende al otro. Las determinaciones experimentales de calores específicos a muy baja temperatura satisfacen la exigencia (no consecuencia) del principio de Planck; y con mayor razón, del principio de Nernst.

Una aplicación *incorrecta* del principio nos llevaría a la conclusión falsa de que en el cero absoluto también los calores de transformación de sólidos debieran ser nulos. Tal si dijéramos: puesto que ΔS debe tender a cero con T , la integral de la fórmula [1] debe converger cuando $T \rightarrow 0$, y por lo tanto δQ debiera tender a cero. El error del razonamiento consiste en que en el cero absoluto la transformación no sería reversible, porque ambos estados no estarían, en general, en equilibrio a esa temperatura. Así, por ejemplo, las dos formas del azufre están en equilibrio a la presión atmosférica y $95^{\circ},6$ centígrados ($368^{\circ},6$ abs.), y esta temperatura de equilibrio aumenta con la presión; no podría ser en ningún caso de 0° abs. Por consiguiente, la transformación de una forma en otra no puede ser reversible *en* el cero absoluto ni en sus proximidades; y por lo tanto, la fórmula [1] ha sido incorrectamente aplicada. En el párrafo siguiente veremos cómo debe aplicársela, correctamente.

Supongamos que se produjera la transformación isotérmicamente *en las proximidades* del cero absoluto; sería irreversible, es decir, de la forma inestable (prismático) a la es-

table (octaédrico). Si W es el calor de transformación (desprendido) será, por el segundo principio:

$$\Delta S > -\frac{W}{T} \quad , \quad \Delta S < \frac{W}{T} . \quad [4]$$

Con T suficientemente pequeño, el primer miembro se aproxima a cero cuanto se quiera, según el tercer principio; luego, el segundo miembro debe ser positivo, es decir $W_0 > 0$. Por tanto: *en las proximidades del cero absoluto toda transformación entre sólidos sería exotérmica*. O sea: el denominado *principio del calor máximo*, de Berthelot, es exacto en la proximidad del cero absoluto y para cuerpos sólidos.

Esta es una consecuencia del principio de Nernst-Planck que, como veremos, puede ser verificada experimentalmente en forma indirecta (§ 4).

La ley de Kopp no es, en general, exacta; pero es siempre aproximadamente válida. El principio de Berthelot tampoco lo es; pero se cumple en la gran mayoría de las reacciones entre cuerpos sólidos y líquidos (*sistemas condensados*). Nernst supuso que ambas son leyes límites para muy bajas temperaturas (en las proximidades del cero absoluto); serán entonces *aproximadamente* válidas también a la temperatura ambiente, en virtud de la lenta variación relativa de los calores específicos y de reacción con la temperatura. Y así sucede en un gran número de casos.

§ 3. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DEL TERCER PRINCIPIO. —

Las mediciones de calores específicos de sólidos a muy bajas temperaturas han comprobado que aquéllos tienden a cero hacia el cero absoluto. Pero ello no es una confirmación del principio de Nernst-Planck; puede, al máximo, confirmar que las integrales de las fórmulas [2] y [2'] convergen cuando $T_0 \rightarrow 0$; pero no demuestra que en tal caso también $S' - S_0 \rightarrow 0$ [fórm. 3], como lo afirma el principio.

Una comprobación directa del principio se puede hacer en la siguiente forma: Consideremos dos formas enanciomorfas, las del azufre, por ejemplo, o las del estaño (gris y blanco). Por debajo de 292° abs. (15° C) la forma gris (regular) es es-

table; por encima de esa temperatura lo es la forma blanca; a 292° (y presión atmosférica) las dos formas están en equilibrio. La transformación de una forma en otra es reversible en estas últimas condiciones. Sean en la figura I y II las

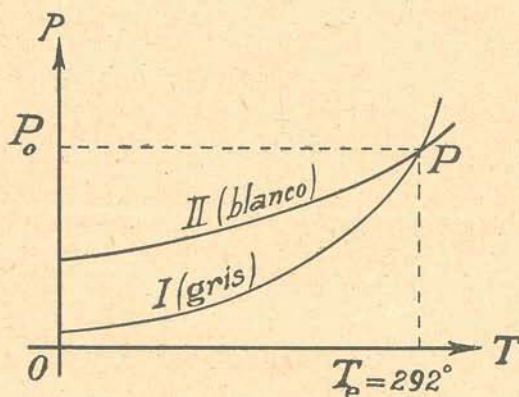


FIG. 1

curvas de tensiones de vapor de ambas formas, que se cortan en el punto triple (de equilibrio). Podemos imaginar el siguiente proceso reversible: *a*) partimos del estaño blanco a 0° abs. y a la presión P_0 y lo calentamos isobáricamente hasta $T_e = 292^\circ$; *b*) a esta última temperatura lo transformamos (reversiblemente) en estaño gris; *c*) finalmente, enfriamos isobáricamente el estaño gris obtenido hasta 0° (y presión P_0). Si nos referimos a un átomo-gramo de elemento y llamamos C_b y C_g los calores atómicos respectivos (a presión constante, P_0) será:

$$\Delta S = \int_0^{T_e} \frac{C_b}{T} dT - \frac{W_e}{T_e} + \int_{T_e}^0 \frac{C_g}{T} dT \quad [5]$$

donde W_e es el calor atómico de la transformación blanco \rightarrow gris.

El tercer principio afirma que debe ser $\Delta S = 0$; luego:

$$W_e = T_e \int_0^{T_e} \frac{C_b - C_g}{T} dT. \quad [5']$$

La comprobación de esta fórmula exige medir: 1º, el calor de transformación (a una cierta temperatura); 2º, los calores específicos de las dos formas desde 0° hasta 292° abs. Esta última medición no puede hacerse desde 0°; pero sí hasta sus proximidades (se hicieron, en el caso considerado hasta 9°,6 y 15°,5, respectivamente); la extrapolación hasta 0° puede hacerse con una fórmula teórica (ley T³ de Debye). La integración del segundo miembro se hace gráficamente o por otro método aproximado.

Los valores obtenidos para el primero y segundo miembro de la (5') fueron:

$$535 \pm 8 \text{ cal.} \quad \text{y} \quad 517 \pm 30 \text{ cal.}$$

que concuerdan satisfactoriamente.

§ 4. PREDICCIÓN DE PUNTOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS SÓLIDOS. — Si no conociéramos T_e podríamos preverlo con los datos experimentales mencionados en el § anterior, procediendo en la siguiente forma. Calculamos (gráficamente) los valores del segundo miembro de la (5') para sucesivos valores de T_e , desde 0°; obtendríamos una curva tal como OP , figura 2. Si el calor de transformación W fuera independiente de la temperatura, nos bastaría medirlo a una temperatura cualquiera, y la paralela al eje horizontal de ordenada W_e nos determinaría con la curva la temperatura T'_e de equilibrio. Pero tal no sucede. Del primer principio de la termodinámica se deduce que la variación isobárica de W por cada grado de temperatura es igual a la diferencia de los calores atómicos de las dos fases, o más precisamente, a la *disminución* de la capacidad calorífica del sistema; o sea:

$$\frac{dW}{dT} = C_b - C_g. \quad [6]$$

Esta es la *fórmula de Kirchhoff*. Supongamos, pues, que hemos medido el valor W_0 a la temperatura T_0 (fig. 2); integrando la (6) se obtiene, para *cualquier* temperatura T_e :

$$W = W_0 + \int_{T_0}^{T_e} (C_b - C_g) dT. \quad [6']$$

Como ya hemos supuesto que los calores específicos son conocidos a cualquier temperatura $T_e \lesssim T_o$, podemos calcular la integral del segundo miembro en función de T_e , y dibujar la curva de W en función de la temperatura (fig. 2). Las dos curvas deberán cortarse en un punto P que nos determina la temperatura T'_e de equilibrio de las dos fases (a

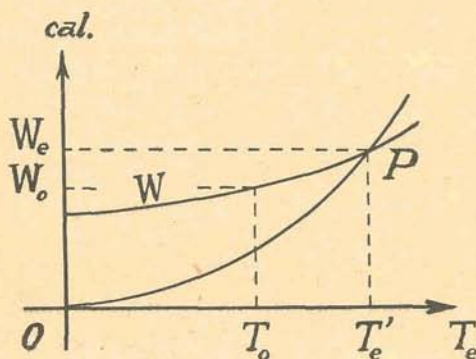


FIG. 2

la presión considerada). Tales cálculos hechos en el caso del estaño dieron por resultado $T'_e = 295^\circ$ en cambio del valor observado $T_e = 292^\circ$, lo que también es una concordancia satisfactoria. Resultó además: $W_o > 0$, como exige el principio.

§ 5. LAS CONSTANTES DE ENTROPÍA. — Aceptado el tercer principio de la termodinámica, ¿qué uso podemos hacer de él para el cálculo de las constantes de entropía?

Supongamos una sustancia tal como el sulfuro de hierro. Asignemos valores cualesquiera a las entropías del azufre y del hierro en el cero absoluto, donde son independientes de la presión. El tercer principio nos dice entonces que la entropía del sulfuro de hierro en el cero absoluto es la suma de las entropías de aquéllos.

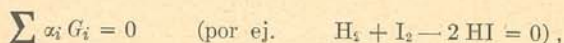
Pasamos, pues, inmediatamente, de las constantes de entropía de los elementos a las de los compuestos, sin necesidad de ningún dato experimental referente al proceso de síntesis

(compárase con el § 1); pero las de aquéllos continúan siendo convencionales y sin significado físico alguno. En particular, podemos elegir las todas nulas, como se presupone habitualmente; pero con ello no les habremos otorgado un significado físico de que carecían. Los valores de la entropía de cualquier substancia, siguen siendo tan convencionales como antes; y sólo sus diferencias continúan teniendo significado físico.

Para corroborar esta conclusión, vamos a estudiar otras aplicaciones del tercer principio, especialmente en sistemas gaseosos, mostrando que ningún razonamiento exige el supuesto de que la entropía de los sólidos sea precisamente nula en el cero absoluto.

§ 6. EL EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS GASEOSOS.— En este párrafo y el siguiente sólo aplicaremos los dos primeros principios de la termodinámica.

Consideramos una reacción entre diversos gases G_i . Escribimos la ecuación química respectiva en la forma:



donde los α_i son números positivos para los *reactivos* y negativos para los *productos de reacción*.

Sean p_i las presiones parciales de los gases al estado de equilibrio y a la temperatura T . Si en esas condiciones suponemos que se realiza la reacción (a presión, temperatura y concentraciones constantes) hasta desaparecer α_1 moles de gas G_1 , α_2 moles de G_2 , etc., y es W_p el calor de reacción, deberá ser, según la [1]:

$$\Delta S = - \frac{W_p}{T}. \quad [7]$$

Pero, por la ecuación química y en virtud de la regla de Gibbs es:

$$\Delta S = - \sum \alpha_i S_i, \quad [8]$$

siendo S_i la entropía de un mol de gas G_i , que nos propone mos calcular.

Si aumentamos reversiblemente en dT la temperatura de un mol de gas ideal será:

$$\delta Q = C_v dT + p.dv$$

En esta expresión podemos reemplazar dv obteniéndolo de:

$$v = \frac{RT}{p} \quad , \quad dv = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp,$$

con lo cual, teniendo en cuenta que es $C_v + R = C_p$ y sustituyendo en la [1] se obtiene:

$$\Delta S = \int \frac{C_p}{T} dT - R \int \frac{dp}{p}$$

En esta expresión será C_p función de T , aún tratándose de un gas ideal (si no es monoatómico). Llamamos S_1 la entropía del gas a la temperatura de 1° absoluto y a una presión cualquiera p_1 (*). Para calcular $\Delta S = S - S_1$, integramos la anterior desde 1° hasta T y desde p_1 hasta p , con lo cual se obtiene:

$$S = \int_1^T \frac{C_p}{T} dT - R \ln p + h \quad , \quad (h = S_1 + R \ln p_1) \quad [9]$$

Para cada gas G_i tenemos una constante propia, h_i , y un calor molar $C_{p,i}$; además el valor de S_i en la [8] corresponde a la presión de equilibrio, p_i . Luego llevando la [9] a la [8] y finalmente a la [7] se obtiene, después de dividir por R y trasponer:

$$\sum \ln p_i^{\alpha_i} = -\frac{W_p}{RT} + \frac{1}{R} \int_1^T \frac{\sum \alpha_i C_{p,i}}{T} dT + \frac{1}{R} \sum \alpha_i h_i \quad [10]$$

Esta fórmula contiene todo lo que la termodinámica de los dos principios puede decirnos acerca del equilibrio químico de gases ideales.

(*) Tratándose de gases no podemos extender la integración hasta 0° porque no sabemos si la integral converge, y se supone que nó (el calor específico de los gases monoatómicos es constante, independiente de T).

El segundo miembro de la expresión anterior es sólo función de T ; luego, poniendo:

$$\sum \ln p_i^{\alpha_i} = \ln K_p, \quad [11]$$

será K_p sólo función de T , y se denomina *constante de equilibrio isotérmico* (ley de Gullberg y Waage):

$$\ln K_p = -\frac{W_p}{RT} + \frac{1}{R} \int_1^T \frac{\sum \alpha_i C_{p,i}}{T} dT + \frac{1}{R} \sum \alpha_i h_i. \quad [12]$$

Se advierte que K_p podría calcularse para cualquier temperatura conociendo: el calor de reacción, los calores específicos de los diversos gases que figuran en la ecuación química desde 1° absoluto, y una *constante propia de cada gas*, vinculada con su constante de entropía. Cada una de estas constantes depende a su vez de los valores convencionales que se atribuya a los *elementos* constitutivos del gas; pero se advierte fácilmente que, en virtud de la ley de conservación de los elementos (hemos excluído las trasmutaciones), tales constantes convencionales desaparecen en la última sumatoria de la fórmula [12].

Habitualmente se da otra forma a la [12], que sólo mencionaremos por esa razón. Derivándola respecto de T a presión constante se obtiene:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{R T^2} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial W_p}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{RT} \sum \alpha_i C_{p,i};$$

y como según la fórmula de Kirchhoff es:

$$\left(\frac{\partial W_p}{\partial T} \right)_p = \sum \alpha_i C_{p,i}, \quad [13]$$

se anulan los dos últimos términos y se obtiene la fórmula conocida.

§ 7. LAS CURVAS DE TENSIONES DE VAPOR. — Apliquemos el mismo razonamiento al equilibrio de una fase sólida (o líquida) y su vapor. Si Λ es el calor de sublimación (o de vapo-

rización) por mol, y evaporamos un mol de substancia en las condiciones de equilibrio, deberá ser:

$$\Delta S = \frac{\Lambda}{T} = S_{\text{sat.}} - S', \quad [14]$$

donde $S_{\text{sat.}}$ es la entropía de un mol de vapor saturado a la temperatura T y a la presión π de saturación, y S' es la entropía de un mol de sólido (o de líquido) en las mismas condiciones.

Admitamos que puedan aplicarse al vapor saturado las leyes de los gases ideales; en tal caso $S_{\text{sat.}}$ se calcula con la [9] sustituyendo p por π . Además, si esta última no es excesivamente grande, podemos admitir que S' es independiente de la presión (*), y aplicar para calcularla la fórmula [1] poniendo $\delta Q = C' dT$, siendo C' el calor molar de la fase condensada (a presión constante). Si S'_1 es la entropía de ésta a una determinada temperatura T_1 será:

$$S' = S'_1 + \int_{T_1}^T \frac{C'}{T} dT$$

Sustituyendo en la [14], dividiendo por R y trasponiendo se obtiene:

$$\ln \pi = -\frac{\Lambda}{RT} + \frac{1}{R} \int_1^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{1}{R} \int_{T_1}^T \frac{C'}{T} dT + \frac{h - S'_1}{R} \quad [15]$$

Esta es la ecuación de la curva de tensiones de vapor de una fase pura condensada, supuesto que el vapor cumple las leyes de los gases ideales.

§ 8. APLICACIÓN DEL TERCER PRINCIPIO. — El tercer principio se enuncia primeramente para cuerpos sólidos (cristalinos); pero es también válido en el caso de los líquidos, que estarán sobrefundidos al cero absoluto; es decir, a los que de-

(*) Por este supuesto, el razonamiento no es aplicable al equilibrio de *dos* fases condensadas, en que la presión de equilibrio varía rapidísimamente con la temperatura, pudiendo alcanzar enormes valores.

nominamos habitualmente sólidos vítreos o amorfos. Pero no es aplicable a los gases, porque, desde luego, la entropía de un gas ideal no puede ser independiente de la presión, según la fórmula [9].

¿Qué puede, pues, agregar el tercer principio a las deducciones de los dos párrafos anteriores?

Desde luego, respecto de la fórmula [15] agrega: la temperatura T_1 puede hacerse tender a cero, porque la integral en que ella figura es convergente; se reemplazará entonces S'_1 por S'_0 , siendo ésta la entropía en el cero absoluto y por mol de una *cualquiera* de las fases condensadas de la *misma* substancia (porque son todas iguales según el principio). La fórmula queda entonces:

$$\ln \pi = -\frac{\Lambda}{RT} + \frac{1}{R} \int_1^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C'}{T} dT + \frac{h - S'_0}{R} \quad [16]$$

Respecto del equilibrio en sistemas gaseosos (como en cualquier otro sistema) nos dice: Si $S'_{0,i}$ son las entropías en el cero absoluto de los *condensados* de los diversos gases G_i , por mol, será, en virtud de dicho principio y de la respectiva ecuación química (análogamente a la [8]):

$$\sum \alpha_i S'_{0,i} = 0. \quad [17]$$

Restando ésta dividida por R de la última sumatoria de la [10] nos queda:

$$\frac{1}{R} \sum \alpha_i h_i = \frac{1}{R} \sum \alpha_i (h_i - S'_{0,i}) = \sum \alpha_i \left(\frac{h - S'_0}{R} \right)_i \quad [18]$$

Comparando con el último término de la [16] vemos que: *las constantes individuales de cada gas, necesarias para el cálculo de los equilibrios químicos en sistemas gaseosos, pueden sustituirse por las constantes de las respectivas curvas de tensiones de vapor de sus condensados* (supuesto que el vapor cumple las leyes de los gases ideales).

Tales constantes quedan como antes perfectamente deter-

minadas (*) (por la fórmula [16]) pero para ello *no* ha sido necesario que precisáramos cuáles eran los valores convencionales de las constantes de entropía de los elementos. Estas pueden elegirse tan arbitrariamente como antes, sin invalidar ninguno de nuestros razonamientos.

§ 9. LA CONSTANTE QUÍMICA. — Las constantes a que nos hemos referido en el § anterior *no* son las denominadas constantes químicas. Estas se introducen por la siguiente razón: para aplicar la fórmula [16], a fin de calcular la constante respectiva, es necesario que el vapor saturado cumpla aproximadamente las leyes de los gases ideales, lo cual puede sólo suponerse a muy bajas temperaturas, en que la tensión de vapor sea muy pequeña; pero entonces no se pueden medir los correspondientes calores de sublimación (o de vaporización). Conviene, pues, transformar dicha expresión, que puede desde luego escribirse:

$$\ln \pi = -\frac{\Lambda}{RT} + \frac{1}{R} \int_1^T \frac{C - C'}{T} dT - \frac{1}{R} \int_0^1 \frac{C'}{T} dT + \frac{h - S'_0}{R}.$$

La última integral es despreciable (ley del cubo de T); en cuanto a la anterior, por integración parcial y sencillas transformaciones se obtiene:

$$\begin{aligned} \int_1^T \frac{C_p - C'}{T} dT &= \frac{1}{T} \int_1^T (C_p - C') dT + \int_1^T \frac{\int_0^T (C_p - C') dT}{T^2} dT = \\ &= \frac{1}{T} \int_1^T (C_p - C') dT + \int_1^T \frac{\int_1^T (C_p - C') dT}{T^2} dT - \int_1^T \frac{\int_0^1 (C_p - C') dT}{T^2} dT = \\ &= \frac{1}{T} \int_1^T (C_p - C') dT + \int_1^T \frac{\int_0^T (C_p - C') dT}{T^2} dT + \frac{1}{T} \int_0^1 (C_p - C') dT - \int_0^1 (C_p - C') dT = \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T (C_p - C') dT + \int_1^T \frac{\int_0^T (C_p - C') dT}{T^2} dT - C_{p,0} \end{aligned} \quad [19]$$

(*) Aunque dependen de la unidad elegida; véase § 10.

En la última integral, entre 0° y 1° abs., hemos despreciado C' (porque tiende a cero) y supuesto C_p (*) constante.

Sustituyendo en la fórmula anterior y teniendo en cuenta que si el vapor cumple la ley de los gases ideales y se desprecia la compresibilidad de la fase condensada es, según la ley de Kirchhoff:

$$\Lambda = \Lambda_0 + \frac{1}{T} \int_0^T (C_p - C') dT, \quad [20]$$

donde Λ_0 es el calor de sublimación a cero grado abs., resulta, pasando a los logaritmos vulgares y poniendo $R = 1,985$ cal.:

$$\log \pi = -\frac{\Lambda_0}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int_1^T \frac{\int_0^T (C_p - C') dT}{T^2} dT + j \quad [21]$$

donde

$$j = 0,4343 \frac{h - S_0' - C_{p,0^\circ}}{R} = \frac{h - S_0' - C_{p,0^\circ}}{4,571}$$

es la denominada *constante química*.

Una transformación análoga puede hacerse con la fórmula [12]. La integral de la misma se transforma según [19]:

$$\int_1^T \frac{\sum \alpha_i C_{p,i}}{T} dT = \frac{1}{T} \int_0^T \sum \alpha_i C_{p,i} dT + \int_1^T \frac{\int_0^T \sum \alpha_i C_{p,i} dT}{T^2} dT - (\sum C_{p,i})_0$$

Sustituyendo ésta en aquélla, y además la [18] ,y teniendo en cuenta que por la fórmula [13] es:

$$W_p = W_{p,0^\circ} + \int_0^T \sum \alpha_i C_{p,i} dT, \quad [22]$$

se obtiene:

$$\log K_p = -\frac{W_{p,0^\circ}}{4,571 T} + \frac{1}{4,571} \int_1^T \frac{\int_0^T \sum \alpha_i C_{p,i}}{T^2} dT + \sum \alpha_i j_i \quad [23]$$

Conociendo W_p a cualquier temperatura y los valores específicos de todos los gases desde el cero absoluto, se calcula

(*) Si no lo fuera reemplazaríamos $C_{p,0^\circ}$ por: $\int_0^1 C_p dT$.

$W_p, 0^\circ$ con la fórmula [22]; luego, la [23] nos permitirá calcular K_p a cualquier temperatura, si se conocen las constantes químicas de todos los gases.

§ 10. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES QUÍMICAS. — En el cálculo y aplicación de las constantes químicas podemos tropezar con una dificultad: en los segundos miembros de las fórmulas [15], [16] y [21] todos los términos son números abstractos, ¿en qué unidad queda entonces expresada π ?

La dificultad proviene de la definición de h en la fórmula [9], porque S_1 y R se expresan en calorías.

En realidad dicha fórmula debió escribirse:

$$S = \int_1^T \frac{C_p}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_1} + S_1.$$

En todas nuestras fórmulas figuraría entonces S_1 en cambio de h , y p/p o π/p_1 en cambio de p o π . Pero p_1 era una presión *cualquiera*; podríamos tomarla igual a la unidad en todos los casos y volvería a desaparecer de las fórmulas. Tomarla como unidad común significa: *nuestras fórmulas valen a condición de que en todas ellas se elija una misma unidad de presión*.

Se utiliza siempre como tal la *atmósfera*, y se calculan correspondientemente las constantes químicas. Si se cambia de unidad de presión, adoptando otra $[p] = 1/k \text{ atm.}$, habría que *aumentar* todas las constantes químicas en $\log k$.

La fórmula [21] puede utilizarse para determinar j . Se mediría π a muy bajas temperaturas y los calores específicos del condensado (generalmente sólido) y del vapor (este último es prácticamente constante). Con ello podríamos representar gráficamente los valores:

$$\log \pi - I = - \frac{\Lambda_0}{4,571 T} + j \quad [24]$$

(siendo I el segundo término de la [21]) en función de $1/T$. Los valores obtenidos deben caer sobre una recta descendente,

cuya prolongación corta al eje vertical en el punto de ordenada j (*).

Cálculos análogos pueden hacerse determinando la curva de tensiones de equilibrio químico de un sistema monovariante con una fase gaseosa pura.

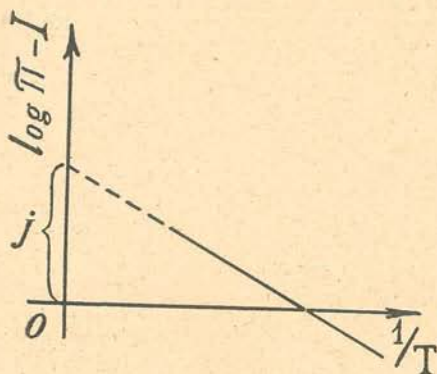


FIG. 3

Para gases monoatómicos se puede calcular la constante química según una fórmula deducida por Tetrode mediante consideraciones cuantistas, que no son sin embargo inobjetables:

$$j = -1,59 + \frac{3}{2} \log M,$$

siendo M el peso molecular (atómico) del gas.

El hidrógeno (biatómico) se comporta a muy bajas temperaturas como un gas monoatómico y su constante química puede calcularse con la fórmula anterior. Se obtiene: $j = -1,14$ que concuerda satisfactoriamente con el promedio de los valores experimentales (**):

$$j_{\text{H}_2} = -1,11.$$

Finalmente, el estudio experimental de un equilibrio químico entre gases y en función de la temperatura (especial-

(*) En realidad, se calcularían con el método de cuadrado mínimos las constantes de la recta, obteniéndose Λ_0 y j .

(**) J. PALACIOS. *An. Soc. Esp. de Fis. y Quím.*, XXVIII, p. 598, 1930.

mente a bajas temperaturas) puede servir para calcular la constante química de uno de los gases que intervienen en la reacción conociendo las de todos los otros, mediante la ecuación [23].

Todos estos métodos son bastante inseguros, por la cantidad de determinaciones experimentales e hipótesis particulares de que depende el resultado obtenido. Por ello la mayoría de las constantes químicas hasta ahora conocidas tienen un amplio margen de inseguridad.

Godofredo H. Klobassa

CONSTRUCCION DE APARATOS DE VIDRIO

La enseñanza práctica de manipulación de vidrio incorporada a nuestra Escuela, significa una notable mejora, y ha sido recibida con visible aprobación por alumnos y profesores, despertando asimismo el interés de numerosos egresados.

Como complemento de tales lecciones y como contribución de CHEMIA para el logro del máximo provecho de las mismas, hemos pedido al técnico señor Godofredo H. Klobassa la redacción de un resumen de lo esencial de la materia en cuestión, cuya primera parte ofrecemos hoy. ()*

I

LAS PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS PARA APARATOS

El vidrio empleado en la construcción de aparatos requiere múltiples propiedades de acuerdo a las acciones que habrá de soportar durante su manipulación y luego como aparato en el uso.

1. *Manipulación del vidrio. Temperatura y tiempo de calentamiento.* — Se desea que un tubo de vidrio destinado a la confección de aparatos sea bien elaborable al soplete. El vidrio ablandado no debe solidificarse demasiado rápido al sacarlo de la llama, es decir, que debe permanecer manipulable durante un lapso de tiempo relativamente largo. En una pala-

(*) Aunque algunas expresiones usadas en este artículo no corresponden exactamente a la acepción científica, se conservan por ser las utilizadas comunmente por los técnicos en vidrio. (N. de la R.)

bra: el vidrio debe quedar « largo » como dicen los sopladores de aparatos de vidrio.

Lamentablemente este anhelo no siempre es realizable.

La capacidad de elaboración de un vidrio encuentra su expresión física en su viscosidad, la cual durante la elaboración debe ser precisamente aquella que permita impartirle forma y conservarla.

La viscosidad de un vidrio varía en la transición del estado de fusión al de solidificación en una manera propia a cada clase de vidrio. La viscosidad del vidrio enfriado es extraordinariamente grande y nos hace aparecer esta materia como si fuera un cuerpo sólido. Con el aumento de la temperatura, disminuye la viscosidad: al principio lentamente, a la temperatura de ablandamiento, tanto que el vidrio adopta el estado plástico y a temperaturas más altas, el líquido.

En vidrios de diferente composición, las temperaturas apropiadas para la elaboración son distintas. De acuerdo a estas temperaturas, se distingue vidrios « duros » y « blandos ». Dado que los cuerpos muy calientes se enfrían más rápidamente que los menos calientes, los vidrios duros, durante su elaboración al soplete, parecen ser más « cortos » que los blandos.

A veces las temperaturas de ablandamiento de algunos vidrios son tan altas que resulta necesario manipularlos mediante un soplete alimentado con oxígeno.

2. *La pérdida del carácter vítreo.* — Un vidrio de buena calidad, destinado a la confección de aparatos, no debe ponerse áspero ni opaco por calentamiento repetido en la llama del soplete. En una palabra, no debe perder su carácter de vidrio.

Ahora bien, esta pérdida del carácter es causada por la separación de componentes del vidrio en forma cristalina y es la consecuencia de una estadía prolongada a una temperatura especialmente apropiada para tal proceso. Dicho inconveniente se evita mediante una adecuada composición del vidrio. En clases simples, p. ej., se evita por el agregado de un reducido porcentaje de óxido de aluminio; pero no se puede eliminar del todo. Vidrios de composición inadecuada y vidrios muy vie-

jos pierden fácilmente su carácter vítreo, pero también los mejores vidrios pueden ser inutilizados por « asarlos » en una excesiva exposición a la llama del soplete.

Las causas de estos fenómenos se basan en la naturaleza misma del vidrio.

Hay motivos para considerar el vidrio, en el estado transparente, como un líquido, cuya viscosidad ha adoptado, a la temperatura ambiente, valores tan altos, que la masa vítrea nos parece ser un cuerpo sólido.

Sabemos que por calentamientos y enfriamientos sucesivos podemos provocar en los alquitranes y los asfaltos variaciones de su viscosidad, alternando la fluidez y la dureza, cuantas veces se desee. Pero el vidrio a causa de una calefacción suficiente a temperaturas apropiadas, pierde su transparencia, quiere decir su carácter de vidrio, separando componentes en estado cristalino.

Sabemos que el estado transparente del vidrio es inestable, similar al de un líquido que se enfría muy por debajo de su punto de congelación (punto de fusión), habiéndose evitado, mediante un artificio, la congelación (cristalización). Líquidos que mantienen su estado por debajo de su temperatura de cristalización, se denominan líquidos sobreenfriados. Tales cuerpos encuéntranse en un estado de « tensión interna », que perderán por una cristalización posterior, tan pronto tengan oportunidad para ello.

También el vidrio es un líquido sobreenfriado. Se ha impedido la cristalización de sus componentes llevándolo rápidamente de su temperatura óptima de cristalización a temperaturas bajas, a las que, debido a la extraordinaria viscosidad, ya no les es posible cristalizar. Sólo a esta circunstancia se debe que retenga su transparencia aún a temperaturas más bajas, pero conserva la tendencia a perderla pasando a su estado estable, cristalino y opaco.

Los procesos que ocasionan la pérdida de la transparencia se producen lentamente a la temperatura ambiente, pero mucho más rápido por calentamiento: el vidrio se pone áspero y turbio.

3. *Tubos de vidrio. Uniformidad de la pared y del diámetro.* — Los tubos de vidrio que se usan para confeccionar aparatos, necesitan diferentes grados de exactitud en su diámetro. Se distingue: tubos hechos a mano, tubos hechos a máquina, tubos de precisión.

Se entiende que un tubo hecho a mano no puede tener un diámetro uniforme. Tanto el espesor de las paredes como la luz interior tienen ciertas diferencias.

Las diferencias normales en la luz de los tubos hechos a mano, pueden ser de milímetros. Estos tubos raras veces son rectos, sino casi siempre un poco curvos.

Pero se exige de cada tubo bueno, hecho a mano, que por lo menos no sea « unilateral ».

Si se observa un haz de tubos de vidrio inclinadamente desde arriba, mirando hacia los extremos de corte, se podrá comprobar sin dificultad si las secciones planas están o no limitadas por dos círculos exactamente concéntricos. En el último caso el tubo será unilateral y no será posible darle una forma simétrica, y menos todavía esférica.

Tubos hechos a mano de vidrio común, sólo deberían emplearse donde no se requiere una alta resistencia al calor o a las acciones químicas.

Para la confección de instrumentos de medición que deben ser graduados, y que necesitan tener gran exactitud en su volumen se emplea el tubo hecho a máquina, cuyas diferencias de diámetro son del orden de 0,5 mm. También para la confección de aparatos y de instrumentos que no estarán expuestos al calentamiento ni a la acción química se utiliza preferentemente el tubo hecho a máquina.

En algunos casos tampoco el tubo hecho a máquina es suficientemente uniforme, por ejemplo para fabricar ciertas vasijas viscosimétricas, barómetros y manómetros especialmente exactos, etc.; quiere decir en casos en los que las medidas interiores de los tubos deben ser sumamente exactas. Se utilizan entonces tubos de vidrio de precisión.

Estos tubos tienen sólo 0,01 mm de desviaciones de luz y en secciones cortas hasta solamente 0,001 mm.

Se ve que estos tubos tienen la máxima exactitud deseable.

Tales tubos son confeccionados presionando con aire tubos de cualquier clase de vidrio sobre pernos metálicos de precisión a la temperatura de ablandamiento. Por este procedimiento se confeccionan también tubos cónicos de precisión y secciones de corte transversal tetragonal, hexagonal y octogonal. Por el mismo procedimiento se pueden hacer también los cierres cónicos con una exactitud tal, que no necesitan un pulimiento posterior, para su ajuste, en el torno de esmerilado.

Tales tubos son por desgracia relativamente caros.

4. *Resistencia a la temperatura.* — En la mayoría de los casos los aparatos de vidrio están expuestos a temperaturas más altas que la ambiente. Esto se debe a que los procesos químicos se producen en general más rápidamente en caliente.

Por otro lado, ciertos procesos físicos, como la destilación de la mayoría de las sustancias, tienen lugar a temperaturas superiores a la ambiente.

Las temperaturas de trabajo corrientes en laboratorios químicos alcanzan normalmente hasta más o menos 300°C.

A esta temperatura no es de temer todavía, por cierto, un ablandamiento del vidrio, aunque fuera de clase inferior; pero éste sufre grandes diferencias de temperatura y el peligro de sobrecalentamientos locales es muy grande. Si se piensa, que al calentar directamente un vaso de precipitado, lleno de agua fría, mediante un mechero Bunsen o Meeker, existe una diferencia de temperatura entre el agua y la llama de más o menos 1.000°C, la resistencia al cambio de temperatura, que se pide al vaso de vidrio intercalado entre la llama y el agua, debe ser muy grande.

El vidrio debe soportar pues rápidos cambios de temperatura tanto locales como temporales.

Tales cambios se producen por ejemplo en refrigerantes de vidrio, en los cuales vapores de sustancias en estado de ebullición son llevados rápidamente a la temperatura del agua de refrigeración, o en un termómetro que se sumerge repentinamente en un baño metálico.

Hay en el laboratorio naturalmente también casos, en los

que se exige más bien que el vidrio soporte « estáticamente » temperaturas extraordinariamente altas, que se acercan a la temperatura de ablandamiento, durante un tiempo prolongado; por ejemplo en los tubos de Carius y de combustión. Sin embargo estos vidrios también deben soportar un sobrecalentamiento inicial al comienzo de la calefacción, y un enfriamiento rápido al aire.

El material vítreo más resistente a la temperatura es el cuarzo que, siendo fundido de cristal de roca puro, es transparente y se conoce como vidrio de cuarzo. Pero hay también un material de cuarzo, que se presenta opaco debido a precipitaciones cristalinas y burbujas de aire incluídas y que tiene una superficie de brillo plateado: el vitrosil.

La falta de transparencia se opone muchas veces al empleo de vitrosil, y el alto precio casi siempre al uso del cuarzo. Además no se puede elaborar el cuarzo como el vidrio común, pues requiere temperaturas excepcionalmente altas, que sólo pueden conseguirse mediante sopletes especiales a hidrógeno y oxígeno. El punto de ablandamiento del cristal de roca se encuentra a 1400°C, es decir cerca de 800° por encima del de un buen vidrio para aparatos. Debido a esta alta temperatura de elaboración, el vidrio de cuarzo resulta extraordinariamente « corto ».

La propiedad más valiosa del vidrio de cuarzo es su resistencia a los cambios bruscos de temperatura. Esto se debe a que el cuarzo sólo se dilata muy poco, aún por un calentamiento muy grande.

El número que caracteriza la dilatación de un material, causada por la temperatura, designase con el nombre de « coeficiente de dilatación ». El coeficiente de dilatación del cuarzo importa solamente 1/17 del del vidrio; una barra de cuarzo de 1 m. de longitud, al ser calentada de 0° hasta 1000°C, se dilata sólo 0,59 mm.

El cuarzo tiene pues un coeficiente de dilatación muy bajo. Cuanto mayor es el coeficiente de dilatación de una sustancia sólida, tanto mayor es el peligro de que se produzcan en ella tensiones por el cambio rápido de temperatura o por el sobrecalentamiento local. Cuando las fuerzas de cohe-

sión del material no son suficientemente grandes, éste no soporta las tensiones, produciéndose una compensación violenta por la separación de las partes, que se designa con el nombre de « rotura ».

Desgraciadamente el vidrio, en oposición a muchas otras materias primas, metales por ejemplo, dispone solamente de fuerzas de resistencia interiores reducidas para soportar y compensar esas tensiones. Por eso el peligro de rotura es muy grande y tanto mayor cuanto mayor es el coeficiente de dilatación y cuanto más grandes son las diferencias de temperatura.

El coeficiente de dilatación de un vidrio está en íntima relación con su composición química. Se puede reducir este coeficiente aumentando, por ejemplo, la cantidad de ácido silíceo y disminuyendo la de sustancias alcalinas (soda, potasa), o también, reemplazando convenientemente una parte de ácido silíceo por ácido bórico.

Un vidrio que resiste temperaturas muy elevadas es el vidrio « Supremax ». Su resistencia al calor es debida al alto contenido de alúmina. Este vidrio es además muy resistente al vapor de agua sobrecalentado, al que los demás vidrios sólo resisten en forma imperfecta.

Aparatos, etc., resistentes a gran calor, de vidrio Pyrex o Supremax, por ejemplo, deben ser elaborados a soplete oxídrico. Estos vidrios, a consecuencia de su alta temperatura de elaboración, parecen extraordinariamente « cortos ».

5. *La resistencia química.* — Es interesante observar que, si se arregla la composición del vidrio con el objeto de tener un coeficiente de dilatación muy bajo, no solamente sube la temperatura de elaboración y la resistencia al calor, sino también la resistencia a los efectos producidos por sustancias químicas.

El vidrio es atacado más o menos fuertemente por numerosas sustancias, cuyos efectos son mayores o menores según la composición del vidrio y la naturaleza de las mismas, así como según la duración de los ataques, la temperatura y la calidad de la superficie del vidrio.

También el agua es un enemigo del vidrio.

Se sabe que vidrios relativamente blandos de lentes ópticos muy finos, pueden inutilizarse muy pronto por el vapor de agua y también cuando se los toca con dedos húmedos. Los efectos producidos por la humedad atmosférica a la temperatura ambiente, que tienen lugar por ejemplo, en depósitos de tubos de vidrio, se designan con el nombre de « corrosión del vidrio ». Los procesos que se producen en este caso son sumamente interesantes. El ataque químico se produce en forma completamente análoga.

Todo técnico en cuestiones de vidrio sabe que los tubos de vidrio, debido a los efectos de la humedad, se ponen opacos, máxime cuando son vidrios sensibles. Este fenómeno se designa en las fábricas de vidrio con el nombre de « salida » de las sustancias alcalinas. En esas condiciones el vidrio muestra corrosiones más o menos pronunciadas en la superficie.

Se sabe que en la superficie de todo cuerpo sólido residen las llamadas « energías de superficie », cuya intensidad es proporcional a la misma. Estas energías tienden a atraer sustancias y retenerlas sobre la superficie, fenómeno que se conoce con el nombre de adsorción.

Al disminuir la temperatura del ambiente, se condensa vapor de agua sobre el vidrio, poniéndose en íntimo contacto con la superficie del mismo. Al comienzo tiene lugar solamente una separación paulatina de sustancias alcalinas; pero a medida que el ataque progresa, más actúan las energías superficiales, y la corrosión se produce con rapidez creciente, pudiendo llegar a destruir por completo la superficie.

En este caso se cubre el vidrio de grietas y resulta ser inapropiado para la elaboración ulterior al soplete.

Al mismo tiempo los componentes alcalinos, que se han separado, se unen con el ácido carbónico del aire formando una capa harinosa de carbonatos alcalinos hidratados. Si la superficie del vidrio no ha llegado a formar una corrosión visible, los tubos corroídos pueden restablecerse mediante lavajes con agua o ácidos diluïdos. A menudo el mismo vidrio impide la corrosión ulterior; pues a veces los esqueletos de ácido silí-

cico separados se « hinchán » por absorción de agua e impiden el acceso ulterior de agua.

Un interesante ensayo ha comprobado que efectivamente las sustancias alcalinas son separadas por el ataque del agua (Jebsen-Marwedel, Form und Schmelzung des Glases).

Si se calienta vidrio durante un tiempo prolongado, con agua bajo alta presión, se puede quitarle todas las sustancias alcalinas. Queda entonces un esqueleto blanco de ácido silíceo, que siempre conserva suficiente resistencia como para no sufrir un colapso.

Por diversas razones se emplea el ataque del agua sobre el vidrio para juzgar su resistencia y establecer una clasificación de los vidrios en diferentes « clases hidrolíticas ». La designación de « hidrolíticas » significa en este caso: « solubilidad en agua » o « cambio producido por la solubilidad en agua ».

Se establece la « solubilidad » del vidrio en agua, es decir la cesión de sustancias alcalinas al agua, por un procedimiento especial, en condiciones exactamente establecidas de superficie, tiempo y temperatura. De acuerdo con estas condiciones se hierve arenillas de vidrio de determinada magnitud de grano con agua, y se determina analíticamente la cantidad de álcali cedida al agua o sea la disminución de peso del vidrio que se examina.

Otro método consiste en comprobar la coloreabilidad del vidrio por un colorante sensible (yodeosina en éter) (método Mylius) ⁽¹⁾.

Se distingue cinco clases hidrolíticas. En la primera se encuentran los vidrios más resistentes, los que son menos atacados por el agua, y en la quinta, aquellos que más son atacados.

(1) El tubo a examinar se llena con una solución al 1 ‰ de yodeosina en éter saturado de agua (Mylius B. 22 311 (1889)), y se observa a las 24 horas. Una coloración más o menos intensa indica una mayor o menor atacabilidad de la superficie.

Para ensayo cuantitativo cf. Z. f. anorg. Ch. 55 233; íd. 67 200, y bibliografía posterior. (N. de la R.)

A la clase I pertenecen los siguientes vidrios conocidos y empleados para instrumentos:

Vidrio de Jena para instrumentos (20); Duran; Supremax; Pyrex; SI-Neutral; Super-Hagol; R-Glas; Glas (357); Felsenglas; Durobax.

El vidrio «AR», que se emplea muchas veces para la confección de aparatos, es de clase III.

La mayoría de los vidrios destinados para aparatos se encuentran en la clase IV, y hasta en la V; los vidrios perfeccionados por ácido bórico llegan hasta las IV y III.

Las clases de vidrio de Jena «Felsenglas» y Durobax, son sumamente resistentes al agua. Por eso se los emplea para tubos de Carius y de combustión, y especialmente para tubos de nivel de agua que requieren no solamente una gran resistencia a la presión y al calor, sino también a los efectos químicos; pues los tubos de nivel de agua no deben ser atacados por el agua de la caldera, ya que ello dificultaría la lectura del nivel.

El vidrio de roca (Felsenglas) resiste presiones hasta de 15 atmósferas; el Durobax, 30 atmósferas.

Los vidrios comunes son muy sensibles al agua y a las lejías. Por eso no deberán emplearse para fines analíticos en la medición de sustancias muy sensibles a los álcalis. El vidrio de Jena «Fiolax» que pertenece a la clase I, es muy apropiado, como vidrio neutro bien elaborado, para la fabricación de ampollas.

La clasificación hidrolítica clasifica los vidrios destinados a la confección de instrumentos, solamente desde el punto de vista de su sensibilidad al agua y no de su sensibilidad frente a las sustancias químicas en general. Puede suceder que un vidrio de clase I reaccione mucho más desfavorablemente frente a los álcalis que un vidrio de clase III. Un vidrio de aparatos muy resistente a las lejías hirvientes es el vidrio «neutro» que pertenece a la clase I.

La sensibilidad de los vidrios al agua, ácidos y lejías, es diferente según su composición. Los vidrios «Duran» y «Pyrex», por ejemplo, muy ricos en ácido bórico, son muy resistentes al agua y a los ácidos, pero relativamente sensibles

a las lejías. Por otro lado vidrios muy ricos en cal son sensibles a los ácidos y al agua mientras que resisten mucho mejor a las lejías. En general se puede decir que un vidrio es tanto más resistente; químicamente, cuanto menos sustancias alcalinas y cuanto más ácido silícico contiene, fomentando el óxido de aluminio la resistencia química en general, tanto a los ácidos como a las lejías.

Para muchos aparatos utilizase hoy día el vidrio « Duran », « Pyrex » o el vidrio Jena (20) en el cual se une gran resistencia al calor con buena resistencia a los ataques químicos.

Buenos vidrios de clase I son también:

Super-Hagol, vidrio R, y vidrio (357).

Es interesante el hecho de que los tubos y aparatos de vidrio son menos sensibles si, antes de usarlos, han sido puestos en contacto, en forma intensa, con vapor de agua. De igual modo se reduce la separación alcalina, si el vidrio, durante un tiempo prolongado, ha sido expuesto a los gases de calefacción en una estufa de temple, cubriéndose con el así llamado « halo de temple ».

En ambos casos se extrae álcali de la superficie del vidrio, hinchándose el esqueleto remanente de ácido silícico, por lo que se dificulta el acceso de sustancias atacantes a la sustancia en descomposición del vidrio.

En el primer caso es el vapor de agua el que efectúa la disolución y el hinchamiento; en el segundo caso lo son los gases de combustión, ácidos y ricos en vapor de agua, de la estufa de « refrigeración ».

Una delgada capa superficial del vidrio tiene entonces menos álcali y es más rica en ácido silícico, es decir: se ha hecho más « dura ». En ambos casos se habla de un perfeccionamiento de la superficie del vidrio.

La resistencia química del cuarzo es por cierto sumamente grande contra la mayoría de los ácidos, con excepción del ácido fluorhídrico y del ácido fosfórico hirviente, pero es atacado por sustancias fuertemente alcalinas.

7. *Tensión y enfriamiento del vidrio.* — A los trabajos del técnico que deben ejecutarse con un cuidado especial perte-

nece el «enfriamiento». Con él deben eliminarse las tensiones que se han formado debido a la solidificación y el enfriamiento no uniformes del vidrio manipulado a la llama. Las tensiones que se forman como consecuencia de la elaboración al soplete, designan «tensiones de fusión» en oposición a las tensiones causadas por la temperatura o por efectos mecánicos, que se producen durante el uso en los laboratorios, etc., y que se caracterizan con el nombre de «tensiones de funcionamiento». La «tensión de fusión» se forma de la siguiente manera:

Si se calienta una vara de vidrio en la llama del soplete hasta que se produce el ablandamiento, y se la deja enfriar a la temperatura ambiente, se forma en la superficie externa del vidrio una capa pastosa de vidrio en solidificación, mientras que en el interior existe todavía vidrio líquido.

La capa pastosa exterior tiene la tendencia a contraerse más todavía, tiene por lo tanto una «tensión de presión».

El núcleo interior del vidrio se enfría a medida que se produce una diferencia de temperatura entre él y la capa pastosa en solidificación o solidificada.

Esta diferencia empero es en todo caso mucho menor que la diferencia de temperatura entre la capa en solidificación y el ambiente. Ahora bien, dado que también el núcleo empieza a solidificarse, tratando de disminuir su volumen, sus masas vítreas ejercen sobre la capa exterior, ahora completamente solidificada, una «tensión de tracción» que es cada vez mayor y crece junto con el progreso del enfriamiento. Si esta tensión llega a ser mayor que las fuerzas de cohesión entre las partes del vidrio formadas en la superficie y el núcleo interno, el vidrio se rompe; de lo contrario dichas tensiones quedan en el vidrio, «congelándose» en cierto modo. El vidrio tiene entonces una tensión y por eso cierta disposición a romperse por causas relativamente insignificantes como por ejemplo por recalentamiento o por una lesión exterior.

Las tensiones deben eliminarse mediante el «enfriamiento».

El «enfriamiento» consiste principalmente en calentar el vidrio a una temperatura, a la cual la viscosidad se ha hecho tan pequeña que hace posible el ordenamiento de las par-

tículas del vidrio en un campo de igual temperatura, vale decir: que se suprimen las tensiones. Pero esta temperatura no debe ser tan alta que el vidrio se ablande, perdiendo así la forma recibida.

En este sentido se distingue un «límite de enfriamiento superior», quiere decir una temperatura un poco inferior al punto de ablandamiento, a la que la supresión de las tensiones se produce con enorme rapidez, y un «límite de enfriamiento inferior» es decir: aquella temperatura mínima, a la cual se puede producir y medir todavía en algún modo la supresión de la tensión.

El «límite de enfriamiento superior» se puede calcular aproximadamente, midiéndose la temperatura a la cual una vara de vidrio apoyada en sus extremos empieza a doblarse.

La duración del calentamiento hasta la supresión completa de la tensión se denomina «tiempo de supresión de la tensión». Este tiempo depende de la temperatura y del tipo de vidrio. Si por ejemplo una vara de vidrio tendida se calienta lentamente en una estufa eléctrica, observándose su estado de tensión con auxilio de un aparato especial para medir tensiones, será posible determinar para dicho vidrio los tiempos de supresión de tensión con relación a la temperatura de «enfriamiento». Se puede hacer entonces comprobaciones sorprendentes.

En un vidrio común para aparatos pueden observarse por ejemplo (según Jepsen-Marwedel) los siguientes tiempos de supresión de tensión:

a 424° C	1 mes
a 446° C	1 semana
a 475° C	1 día
a 522° C	1 hora
a 573° C	2 minutos

La supresión de la tensión se realizó pues a la temperatura citada en último término más o menos 20.000 veces más rápido que a una temperatura aproximadamente 150°C inferior. De esto se deduce fácilmente que lo importante no

es enfriar aparatos de vidrio de algún modo, sino «enfriarlos» a la temperatura debida.

Aún cuando el técnico experimentado, con el enfriamiento efectuado en la llama del soplete hasta la precipitación de hollín en la mayoría de los casos, llega en pocos minutos cerca de las condiciones de un buen «enfriamiento», nunca obtendrá de este modo la seguridad de haberlo logrado, y casi siempre se reconoce su insuficiencia recién cuando se producen las consecuencias. En efecto, ¿Quién le asegura que no ha «enfriado» el vidrio por ejemplo a una temperatura 50°C inferior a la óptima, lo que exige según los ejemplos arriba citados, una hora para el enfriamiento?

¡Cuánto trabajo ya se ha perdido de esta manera! Por eso el constructor, en la elaboración de aparatos costosos, debería emplear aquellos medios que le aseguran un enfriamiento realmente inobjetable, vale decir un horno de enfriamiento apropiado bien regulable y dotado de un instrumento de medición de temperatura y un examinador de tensión que le permita controlar si el aparato ha sido enfriado en forma correcta.

La vieja regla, según la cual los aparatos que han pasado la noche después de su confección sin rotura, no se rompen más, es bastante insegura. ¡Cuántas veces se observa que esta rotura se produce por motivos completamente insignificantes, como ser variaciones en la temperatura ambiente!

Además de las tensiones que se forman por el enfriamiento del vidrio plástico blando, se producen también tensiones, cuando se sueldan entre sí vidrios de diferente coeficiente de dilatación, ya sea a sabiendas o por error. De acuerdo a la experiencia, la mayoría de los vidrios comunes procedentes de un mismo lugar pueden soldarse entre sí y también con muchas otras clases de vidrio ricas en plomo. Pero no es posible soldar vidrio común con vidrios especiales, porque los coeficientes de dilatación distan demasiado. En estos casos se forman en las zonas de solidificación tensiones extraordinarias que fácilmente provocan roturas y que tampoco suprimen un «enfriamiento» prolongado.

Condiciones semejantes existen — aunque no en forma tan

pronunciada — cuando se trabaja « vidrio rayado » al soplete. El vidrio rayado es un vidrio atravesado por fibras de vidrio de distinta composición, como consecuencia de una irregularidad en la fundición del vidrio. Las « rayas » en virtud de su diferente composición, tienen distinto coeficiente de dilatación que el vidrio circundante, por cuya razón tampoco es posible eliminar las tensiones mediante el « enfriamiento ».

Análogas tensiones ya no « enfriables » se forman además al soldar alambres metálicos al vidrio si el coeficiente de dilatación del metal no se adapta al del vidrio. Por eso se han elaborado vidrios especiales para los diferentes metales a soldar, los así llamados vidrios de platino, vidrios de wolfram, vidrios de molibdeno, etc. Estos tienen importancia para la introducción de electrodos metálicos en tubos para vacío.

A veces es necesario, soldar vidrio de aparatos con vidrio común, o cuarzo con vidrio de aparatos. Esto sólo es posible con auxilio de piezas de unión, que constan de varias secciones de vidrio diferente soldadas entre sí en forma tal, de que el coeficiente de dilatación varíe gradualmente de uno a otro extremo, adaptándose al de los vidrios a soldar.

Schott y Gen fabrican tales piezas de unión. Una pieza de unión para cuarzo con vidrio de Jena (20) consta de ocho, para cuarzo con vidrio común de quince y para vidrio Jena (20) con vidrio común, de cinco secciones de transición.

El vidrio dispone de una dureza equivalente a la de los metales corrientes, pero tiene una resistencia muy reducida a la tracción y a la flexión. Por eso se rompe casi siempre en los lugares expuestos a la tracción, comprobándose que la rotura es favorecida extraordinariamente por pequeñas lesiones superficiales (rayaduras, etc.). Una vara de vidrio pulida a fuego es mucho más resistente a la presión y a la flexión que una vara con superficie áspera.

Se puede disminuir mucho la sensibilidad de ciertas partes del vidrio, dándoles una « tensión de presión » mediante el así llamado « endurecimiento superficial ». Estas partes se dice que fueron « tendidas previamente ».

La tensión previa del vidrio tiene actualmente mucha im-

portancia; desgraciadamente casi sólo en el terreno del vidrio plano. Esta tensión previa se emplea por ejemplo en los vidrios de seguridad endurecidos para automóviles.

Un aparato de vidrio bien enfriado, vale decir, de vidrio cuyas tensiones de fusión prácticamente han sido eliminadas, sufre las así llamadas « tensiones de funcionamiento » si es expuesto a grandes diferencias de temperatura locales. Piénsese por ejemplo en las tensiones que se forman en un refrigerante en los lugares de la soldadura de ambos extremos. La parte de la camisa que está soldada al tubo interior tiende a dilatarse por efecto de los vapores calientes, lo que es impedido por el agua de refrigeración. Es de esperar que se produzcan tensiones, y la experiencia dice que las roturas se producen casi siempre en estos lugares.

Las « tensiones de funcionamiento » en aparatos calentados no pueden ser evitadas; pero se puede disminuir grandemente el peligro de rotura mediante la disposición adecuada de las partes sensibles. Evítese transiciones bruscas, por ejemplo de vidrios de paredes fuertes a vidrios de paredes débiles; transfórmese además, en lo posible, las partes sensibles, dándoles una figura cilíndrica o esférica. Los lugares con soldaduras internas sepárense en lo posible de las zonas expuestas a diferencias de temperatura especialmente grandes.

8. *Tensiones y roturas artificialmente provocadas en el vidrio.* — A menudo, con el objeto de dividir una pieza, se provoca tensiones destinadas a « cortar » el vidrio.

Se corta el vidrio con auxilio de un diamante, produciéndole ranuras mediante uno de sus afilados cantos de cristal. Estas ranuras producen la rotura, si se efectúa luego una pequeña tracción y flexión. En lugar del diamante utilízase también el cuchillo de acero endurecido y recientemente el cuchillo con filos « Widdia H » de un material extraordinariamente duro compuesto de carburos de wolfram y de cobalto que sólo puede trabajarse con discos especiales de carbóndum. Con « Widdia H » se puede cepillar, torneear, fresar y perforar vidrio con cierta facilidad. Para cortar tubos de vidrio de paredes fuertes o tubos de mucho diámetro, des-

pués de haberlo rayado con el cuchillo, se provoca por medio de grandes diferencias de temperatura locales, las tensiones de tracción necesarias, ya sea colocando en el lugar de rotura una pequeña punta de vidrio incandescente, ya sea colocando un lazo de alambre incandescente alrededor de la zona marcada, girando el tubo uniformemente. Si se desea cortar tubos de vidrio en gran número y continuamente, se usa un disco cortador que gira rápidamente a modo de una sierra circular. El disco cortador debe ser de acero de alta calidad y los tubos de vidrio deben girarse despacio. El corte del vidrio se produce a causa de las marcas en la superficie y del fuerte calentamiento producido por el rozamiento.

Si se quiere cortar tubos muy anchos y de paredes gruesas u otros cuerpos *huecos* de vidrio, botellas por ejemplo, etc., se debe calentar la zona de separación en mecheros de llama muy fina, haciendo girar el vidrio en forma exactamente centrada, y habiéndose indicado antes, mediante una pequeña raya trazada con el cuchillo la dirección de la separación. No es necesario rayar el tubo en toda su circunferencia.

Las condiciones esenciales para la obtención de una superficie de rotura absolutamente inobjetable plana y lisa son: la falta de tensión en el tubo o cuerpo hueco, uniformidad en el espesor de la pared, calidad uniforme del vidrio, así como el giro exactamente céntrico.

Si estas condiciones no se cumplen, el corte no sigue la dirección de la marca y el vidrio «se rompe».

La separación se produce con un estampido suave y puede ser provocada mediante un suave soplido o tocando levemente las zonas del corte con el dedo. La experiencia enseña que es inútil llevar un cuerpo de vidrio parcialmente cortado (saltado) de nuevo a la llama, pues siempre se rompe.

(Continuará)

ARTIFICIOS UTILES PARA EL LABORATORIO

Esta sección está destinada a presentar soluciones prácticas a pequeños problemas de laboratorio. Los lectores quedan invitados a colaborar en ella, describiendo las de su invención o transcribiendo aquéllas que hallen eficacia entre las dispersas en la bibliografía.

TÉCNICA PARA ABRIR LLAVES O TAPONES DE VIDRIO ATASCADOS

De los varios procedimientos utilizados para sacar tapones de vidrio, así como llaves de bureta, etc., atascados, damos a continuación uno que en casi todos los casos nos ha dado resultados excelentes. Su técnica es la siguiente: Se recubre la parte exterior o cuello con una capa de algodón haciendo lo mismo con la parte saliente del tapón o de la llave y sosteniendo el algodón con un hilo o alambre; se echa luego agua caliente sobre la parte exterior, haciendo que un chorro de agua fría caiga sobre la que llamaremos parte interior. En esta forma obtenemos una dilatación del vidrio al calentarlo por afuera y una contracción del tapón o llave. Después de un rato de tratamiento, basta un suave golpecito para que la llave o tapón ceda.

L. E. B.

SECADOR CON AIRE CALIENTE Y FRÍO

En laboratorios en los que no se dispone de instalación de aire comprimido, resulta práctico el empleo de los secadores que se usan corrientemente para el secado del cabello. A la salida del mismo, es conveniente unir un tubo de latón de unos 25 cm. de largo y un centímetro de diámetro, soldado con soldadura de plata. Como la boca del secador es más an-

cha que el tubo indicado, es necesario establecer la unión con una reducción conveniente.

C. E. G.

SOPORTE PARA EMBUDOS

Resulta cómodo, y fácil de limpiar, un soporte preparado con una varilla de vidrio gruesa, que se dobla de modo que en un extremo quede un triángulo, pero dejando una abertura por la cual pueda salir lateralmente, el embudo. El otro extremo de la varilla se sostiene en una nuez, protegiendo el vidrio con un trozo de goma de vacío.

C. E. G.

ARRASTRE CON VAPOR DE AGUA

Cuando se debe recurrir a esta técnica en los trabajos de laboratorio, y especialmente cuando se quiere operar con rapidez, se nota la dificultad de condensar eficientemente el vapor de agua, aunque se empleen refrigerantes largos.

Esto puede ocasionar pérdidas en el rendimiento y molestias si se trata de productos desagradables o tóxicos. Se logra remediar esta situación si se emplea un refrigerante a bolas, en posición inclinada, obteniéndose de este modo un destilado frío, por la mayor permanencia del condensado en el refrigerante.

C. E. G.

DESTILACIÓN DE PRODUCTOS DE PUNTO DE EBULLICIÓN ELEVADO

En la destilación de sustancias que tienen un punto de destilación superior a unos 150°C , se recomienda generalmente el uso de refrigerantes a aire, para evitar la rotura de los de Liebig, por la diferencia brusca de temperatura entre el destilado y el agua del refrigerante. Esta técnica no ofrece inconveniente cuando se trata de destilar cantidades pequeñas, pero al trabajar con cantidades mayores, no se obtiene una condensación satisfactoria, por insuficiente refrigeración.

Un remedio cómodo, resulta el empleo de un refrigerante de Liebig en posición inclinada, unido al Balón de destilación, y por el cual se hace entrar agua por la boca superior, es decir no por contracorriente como se opera en general.

Es necesario cargar primero el refrigerante por la entrada inferior hasta un tercio aproximadamente de su capacidad y conectar entonces la entrada del agua en la forma descrita, cuidando que el agua al entrar no toque el tubo central, para evitar que chasque, por lo cual se aconseja que la boca de entrada del agua esté dirigida hacia abajo. Se consigue así una refrigeración inicial con aire, que se complementa con la acción de la parte del refrigerante por la cual circula agua.

C. E. G.

Se terminó de imprimir el 31 de octubre de 1939
en los talleres gráficos "Tomás Palumbo" - La Madrid 321-25 - 21-1733 - Bs. Aires



PUBLICACIONES EN VENTA EN EL CENTRO

" APUNTES DE FISICA MODERNA "	
del curso del Dr.	T. Isnardi
" GUIA DE TRABAJOS PRACTICOS DE MINERALOGIA "	
" MICROANALISIS CUALITATIVO "	C. E. D. Q.
" TEORIA DE LOS ELECTROLITOS "	Orozco Díaz
" ALCALOIDES DE LA SERIE ARO- MÁTICA "	Zappi
" BIBLIOGRAFIA QUIMICA "	Herrero Ducloux
" CONFERENCIAS DE QUIMICA BIOLOGICA "	Bertrand
" REDES ESTEREOGRAFICAS "	C. E. D. Q.
" ENSAYO TERMICO DE MINERA- LES "	Pastore
" EDULCORANTES ARTIFICIALES "	Herrero Ducloux
" ANALISIS ORGANICO CUALITA- TIVO "	Palet
" APUNTES DE QUIMICA BIOLO- GICA "	Pelish

