

# LOS ÁTOMOS



JEAN PERRIN

# LOS ÁTOMOS

Traducido del original  
francés  
por  
Carlos A. D'Orio

a  
e *Ediciones*  
i *Artesanales*  
o  
u

Cuaderno N° 7

**a, e, i, o, u, Ediciones Artesanales.**

**Biblioteca digital.**

Dirigidas por Carlos A. D'Òrio.

Bibliotecario de la Biblioteca popular "José Murillo".

## NOTA DEL TRADUCTOR

He hecho la traducción de este libro, pese a los grandes descubrimientos que se han realizado y se siguen realizando, que muestran la complejidad del interior del “indestructible” átomo, pues el átomo sigue siendo una unidad, la más pequeña, con existencia permanente a los efectos de la química, la física, la biología en escala “humana”. Esta comprobación exigió grandes esfuerzos para demostrar la existencia de esta entidad única, demandó trabajos que hoy siguen vigentes y conservan su frescura y profundidad original. El libro está, pese a los años transcurridos, su primera edición data de 1912, tan actual como cuando fue escrito y debería servir de texto de estudio de la materia y ejemplo o guía como método de trabajo e investigación. Creemos que resultará una novedad para la mayoría de los lectores.

Fueron necesarios más de dos milenios para demostrar la existencia real de los átomos con los extraordinarios trabajos de un conjunto de investigadores, que a través de los siglos culminaron con los meticulosos y geniales trabajos experimentales de Jean Perrin.

Pero en los finales de estos tiempos se comienza, con el descubrimiento de la radiactividad por Becquerel, a notar que ese átomo indestructible no es tal sino que está formado por infinidad de otras partículas y que el vacío de que hablaba Demócrito no es tal vacío sino que es otra forma de expresión de la materia, que de él pueden surgir, de esa “nada”, partículas, y aún dentro del “vacío” atómico.

Dentro del átomo se descubrieron primero el núcleo atómico y los electrones que giran a su derredor y después infinidad de partículas que culminan, por ahora, con el descubrimiento de los quars.

Jean Perrin perteneció a esa generación de investigadores que revolucionó, a principios del siglo XIX, las bases de la ciencia clásica y conmovió al mundo entero. Su abanderada fue María Slodowska Curie la cual junto a Pedro Curie, su compañero, descubrió el radio y otros elementos radiactivos. Becquerel al descubrir la radiatividad abre las puertas del interior atómico, Max Planck une onda y corpúsculo con el descubrimiento de los cuantos de energía y su teoría correspondiente, Alberto Einstein con el estudio del efecto fotoeléctrico y la teoría de la relatividad, cambia las bases de la física mostrando que masa y energía son dos formas en que se manifiesta la materia, Erwin Schodinger, Luis de Broglie y Max Born plantean la mecánica cuántica y su aplicación al interior del átomo.

Jean Perin nació en Lille, Francia fue profesor de químico –física en La Sorbona, descubre los electrones al estudiar los rayos catódicos. Estudiando el movimiento browniano obtiene el valor más exacto de la constante de Avogadro, mostrando la realidad de las moléculas que golpeando las partículas de la emulsión producen el movimiento. Recibió el premio Nóbel de física en 1926. En 1936 fue nombrado subsecretario de estado para la investigación científica. Murió en Nueva York el 17 de abril de 1942, siendo director de la Universidad francesa de esa ciudad.

Carlos A. D'Orio. Noviembre de 2005.

Portada similar a la edición original francesa de 1936

NUEVA COLECCIÓN CIENTÍFICA  
dirigida por EMILIO BOREL, Miembro del Instituto

---

# LOS ÁTOMOS

POR

Jean Perrin

Miembro del Instituto  
Premio Nóbel

*NUEVA REDACCIÓN*

**París**  
**LIBRERÍA FÉLIX ALCAN**  
108, Boulevard Saint-Germain, 108

**1936**

**LOS ÁTOMES**  
**Jean Perrin**  
**Miembro del Instituto**  
**Premio Nóbel**

**Nueva redacción**

**París**  
**LIBRERÍA FÉLIX ALCAN**  
108, Boulevard Saint-Germain, 108

**1936**

A LA MEMORIA

DE

NOËL BERNARD

Y

A

ROSNY AINÉ

## PRÓLOGO DE LA NUEVA REDACCIÓN.

Han pasado veinte y cinco años desde que intentara exponer los fundamentos de la atomística, ahora, resulta demasiado incompleto el esquema primitivo. Sin embargo he conservado los grandes lineamientos para demostrar como nuestro universo sensible manifiesta e implica la realidad de los átomos como así los más secretos electrones, núcleos y fotones. Y me encargaré de mostrar como deviene en una estructura curiosamente invariable, con el enjambre de electrones que domina y rige, como hace el sol con los planetas, el núcleo minúsculo donde se concentra la individualidad profunda del átomo. Pero, me detendré en el umbral de este mundo nuclear, reservando para otro trabajo (Granos de materia y de luz, 3° y 4° fascículos, Hermann) un resumen de los bellos descubrimientos que nos permiten penetrarlo.

A título simbólico y para afirmar el espíritu de aventura que anima e inspira toda la investigación moderna yo asocié, en mi dedicatoria, al audaz biólogo que fue el amigo de mi juventud, el poeta que pudo tener la mejor comprensión de la insondable Diversidad de las cosas y decir con palabras las más evocativas la emocionante y prodigiosa epopeya de las criaturas efímeras a las cuales el Destino vencido parece permitir, en fin, una esperanza sin límites.

Noviembre

e 1935

## PREFACIO DE LA PRIMERA EDICION

Dos géneros de actividad intelectual, igualmente instintivos, han jugado un inmenso rol en el progreso de las ciencias físicas.

Uno de estos instintos se manifiesta ya en el niño que, teniendo un objeto, sabe muy bien que pasará si lo suelta. Puede ser que nunca sostuvo ese objeto y, en todo caso jamás exactamente de la misma manera, pero reconoce algo de común en la sensación muscular actual y en aquella que el ya experimentó cuando tenía el objeto que una vez soltó, sintiéndolo caer inmediatamente. Hombres tales como Galileo o Carnot que poseían en grado extraordinario esta *Inteligencia de las Analogías*, crearon la Energética por generalizaciones progresivas, prudentes y audaces, todo unido, relaciones experimentales y realidades sensibles.

Se ha observado, primeramente o, mejor dicho, todos hemos observado no solamente que un objeto cae si se lo suelta, sino también que una vez en tierra el no se eleva solo. Es necesario “pagar” para hacer subir un ascensor y, pagar tanto más caro cuanto más pesado sea y suba aún más alto. Bien entendido, el precio real no es una suma de dinero, pero la repercusión real exterior (caída de una masa de agua, combustión del carbón, modificación química en una pila) hacen de este dinero no más que el signo.

Queda bien establecido, se debe naturalmente procurar pagar lo menos posible. Sabemos por ejemplo, por medio de un torno, elevar una tonelada a un metro dejando descender 100 kilogramos 10 metros. ¿es posible realizar un mecanismo más económico permitiendo por el mismo precio (100 kg bajando 10 metros) elevar 1200 kg a 1 metro?

Galileo comprendió que esta aspiración es pretender, en ciertas condiciones, que 200 kg puedan ser elevados a 1 m, sin repercusión exterior, “por nada”. Si nosotros no creemos esto posible, debemos admitir la equivalencia de los mecanismos que permiten la elevación de un peso por el descenso de otro peso.

De la misma manera ( y esta observación generalizada hace toda la calorimetría), si se funde hielo enfriando mercurio de  $100^{\circ}$  a  $0^{\circ}$ , se tiene siempre 42 gramos de hielo fundido por kg de mercurio empleado, que se opera por contacto, por radiación o de cualquier otra manera (porque, todo se reduce a hielo fundido y a mercurio enfriado de  $100^{\circ}$  a  $0^{\circ}$ ). Más instructivas aún han sido las experiencias donde, haciendo intervenir el frotamiento se produce un calentamiento por el descenso de un peso (Joule). Si profundizamos en el cambio del mecanismo que encadena las dos transformaciones se obtiene invariablemente 1 gran caloría por 428 kilogramos que descienden 1 metro

Paso a paso hemos obtenido así, el Primer Principio de la Termodinámica, al cual propongo dar el enunciado siguiente:

*Si con un cierto mecanismo se puede enlazar dos cambios de manera que cada uno sea el único resultado del otro, no se llegará jamás, de cualquier manera que se cambie el mecanismo empleado, a que se obtenga como efecto exterior de uno de estos cambios llegar al otro y sobretodo hacer otro cambio que represente un beneficio.* (A menos que este otro fenómeno sea de esos que se sabe que se pueden producir sin repercusión exterior, tal un cambio isotérmico del volumen de una masa gaseosa. En este caso se le puede mirar como nulo.)

Sin entrar en tanto detalle este es un procedimiento de la misma clase que Sadi Carnot ha puesto en marcha cuando, penetrando en el carácter esencial común a todas las máquinas a fuego, hace observar que la producción del trabajo se realiza siempre acompañado “por el pasaje de calórico de un cuerpo donde la temperatura es más elevada a otro donde es más baja”. Y, se sabe que esta observación convenientemente discutida, da el segundo principio de la termodinámica.

Para atender uno u otro de estos principios se puso en evidencia las analogías, sobre una generalidad de resultados de la experiencia, pero los razonamientos o los enunciados hacen intervenir a los objetos que pueden ser observados o a las experiencias que pueden ser hechas. Así Ostwald justamente pudo decir que en Energética no se hacen hipótesis . Sin duda si se inventa una nueva máquina, se afirmará que ella no puede crear trabajo, esto se puede inmediatamente asegurar , y no se puede llamar hipótesis una afirmación que, tan pronto de formularse, se pueda controlar por una experiencia.

O es el caso donde, al contrario, la Hipótesis es instintiva y fecunda. Si estudiamos una máquina no nos limitamos a razonar sobre las piezas visibles, que tenemos sólo para nosotros de la realidad, en tanto que no podemos desmontar la máquina. Ciertamente nosotros observamos mejor estas piezas visibles, pero buscamos también como pueden llegar a ser aquellos engranajes, qué órganos escondidos explican los movimientos aparentes

Descubrir así, la existencia o las propiedades de los objetos que están más allá de nuestro conocimiento, explicar desde lo visible complicado por lo invisible simple, he aquí la forma de inteligencia intuitiva a la cual gracias a hombres como Dalton o Boltzmann, nosotros debemos la Atomística, de la cual este libro dará una exposición.

Va de suyo que el método intuitivo no está limitado sólo a la Atomística, más aún el método intuitivo no se debe limitar a la Energética. Un tiempo llegará, puede ser, donde los átomos, en fin, directamente percibidos, serán también tan fáciles de observar como lo son hoy día los microbios. El espíritu de los atomistas actuales se volverá entonces, en tiempos aquellos que serán heredados por el porvenir, a estar detrás de la realidad experimental vuelta más vasta, de cualquier otra estructura escondida del Universo.

Yo no impondré, a expensas del otro, uno de los dos métodos de investigación como con frecuencia se ha hecho. Ciertamente, durante estos últimos años la intuición ha superado a la inducción al punto de renovar la propia energética por aplicación de procedimientos estadísticos tomados de la Atomística. Pero esta fecundidad tan grande bien puede ser pasajera, y yo no percibo ninguna razón para ver como improbable cualquier próxima serie de bellos sucesos donde alguna hipótesis inverificable no vaya a jugar este rol.

\*  
\*   \*

Puede ser que exista la necesidad lógica, inducción e intuición, de hacer un uso paralelo de dos nociones ya familiares a los filósofos griegos, aquello de Pleno (o continuo) y aquello de Vacío (o discontinuo).

Con este objeto y sobre todo para el lector que terminará este libro que va a comenzar, trataré de hacer algunas recomendaciones donde el interés puede ser dar una justificación objetiva a ciertas exigencias lógicas de las matemáticas.

Nosotros sabemos todos, como antes de una definición rigurosa, se hace observar a los debutantes que ellos tienen antes la idea de continuidad. Se traza delante de ellos una bella curva bien marcada, y se les dice, aplicando una regla sobre el contorno: "Ustedes ven que en cada punto hay una tangente". O aún, para dar la noción ya más abstracta de la velocidad verdadera de un móvil en un punto de su trayectoria, se dirá: "Ustedes aprecian bien que la velocidad media de dos puntos vecinos de esta trayectoria finita no puede variar apreciablemente cuando estos puntos se acercan indefinidamente el uno al otro". Y muchos espíritus se sorprenden en efecto, recuerdan que para ciertos movimientos familiares parece bien ser así, no viendo que hay en esto grandes dificultades.

Los matemáticos han comprendido bien la falta de rigor de estas consideraciones llamadas geométricas y cuanto es pueril pretender demostrar trazando una curva que toda función continua admite una

derivada. Si las funciones con derivadas son las más simples, las más fáciles de tratar ellas son la excepción; o si se prefiere un lenguaje geométrico, las curvas que no tienen tangente son la regla y, las curvas bien regulares como el círculo son muy interesantes pero muy particulares.

Al principio llegar a tales restricciones parece no ser más que un ejercicio intelectual, ingenioso sin duda, pero en definitiva artificial y estéril, donde se alcanza un rigor perfecto. Y más a menudo, aquellos a los cuales se habla, de curvas sin tangente o de funciones sin derivadas comienzan por pensar que evidentemente la naturaleza no presenta tales complicaciones y no sugiere tal idea.

Esto que es lo contrario de lo verdadero y la lógica de las matemáticas los ha mantenido más cerca de lo real no haciendo las representaciones prácticas empleadas por los físicos. Esto es lo que se puede ya comprender pensando, sin tomar partido simplificador, con ciertos datos todos experimentales.

Tales datos se presentan en abundancia cuando se estudian los coloides. Observamos por ejemplo uno de estos copos blancos que se obtienen salando el agua de jabón. De lejos, su contorno puede parecer neto, pero tan pronto como se aproxima un poco esta nitidez desaparece. El ojo no logra fijar la tangente de un punto: una recta que será llevada a decir tal, al primer arribo, parecerá por otra parte, con un poco más de atención, perpendicular u oblicua al contorno. Si se toma una lupa, un microscopio, la incertidumbre queda también grande porque cada vez que crece el aumento, se ven aparecer sinuosidades nuevas, sin jamás dar la impresión neta, que da por ejemplo, una bola de acero pulido. De suerte que si esta bola da una imagen útil de la continuidad clásica, nuestro foco puede sugerir lógicamente la noción más general de funciones continuas sin derivadas.

Esto que se observa bien, que la incertidumbre de la posición del plano tangente en un punto del contorno no es todo un hecho del mismo orden que la incertidumbre que se tendrá al trazar la tangente en un punto del litoral de la Bretaña, según que se utilice un mapa con tal o cual escala. Según la escala, la tangente cambiará pero cada vez se colocará una. Esto es porque el mapa es un diseño convencional, donde, por construcción misma toda línea tiene una tangente. Al contrario, este es un carácter esencial de nuestro copo ( como al resto del litoral si en lugar de estudiar sobre un mapa se lo mira a el mismo a más o menos distancia.) que, a toda escala se sospecha, sin ver todo como se hace bien, los detalles que impiden en absoluto fijar una tangente.

Nos queda aún en la realidad experimental, si miramos al microscopio, observaremos el movimiento browniano que agita toda pequeña partícula en suspensión en un fluido. Para fijar una tangente a su trayectoria, debemos tener un límite, al menos aproximado, a la dirección

de la recta que une las posiciones de esta partícula en dos instantes sucesivos muy cercanos. O tanto a que puede llegar la experiencia esta dirección varía arbitrariamente según que se disminuya la duración que separa dos instantes. De manera que es sugerido por este estudio al observador sin prejuizar, esta es aún la función sin derivada, y de ningún modo la curva con tangente.

Yo primero hablé de un contorno o de una curva, porque se utilizan ordinariamente las curvas para dar la noción de continuo, para representarlo. Pero, es lógicamente y físicamente más general, investigar cómo varía de un punto a otro de una materia dada, una propiedad cualquiera tal como la densidad o el color. Aquí, nosotros veremos aparecer el mismo género de complicaciones.

La idea clásica es que se puede dividir un objeto cualquiera en pequeñas partes prácticamente homogéneas. En otros términos se admite que la diferenciación de la materia contenida en un cierto perímetro deviene de más en más débil cuando este contorno se va cerrando cada vez más.

O, antes de que esta concepción sea impuesta por la experiencia, yo me permitiré decir que ella le corresponde raramente. Mi ojo busca en vano una pequeña región “prácticamente homogénea”, sobre mi mano, sobre el tablero donde escribo, sobre los árboles o en el sol que veo desde mi ventana. Y si, sin mucha dificultad yo delimito una región casi homogénea sobre un tronco de árbol, por ejemplo, será suficiente aproximarme para distinguir sobre la corteza rugosa los detalles que yo suponía solamente, y por ello sospechar en los otros. Pues, cuando mi ojo use la lupa, el microscopio, mostrando cada una de las partes sucesivamente escogidas a una escala sin cesar más grande, revelando nuevos detalles, y aún de nuevo, y cuando en fin yo llegue al límite actual de nuestro poder, la imagen que yo fijaré será mucho más diferente de la que yo había percibido. Se sabe bien en efecto, que una célula viviente está lejos de ser homogénea, se trata de una organización compleja de filamentos y gránulos sumergidos en un plasma irregular, donde el ojo descubre tantas cosas que se fatiga inútilmente tratándolas de fijar. Así el fragmento de materia que se podrá en primer lugar esperar un poco más homogéneo aparece indefinidamente esponjoso y no tenemos absolutamente ninguna presunción de que yendo más lejos se tendrá en fin, “lo homogéneo”, o *al menos materia donde las propiedades varíen regularmente de un punto a otro.*

Y esto no es sólo con la materia viviente que se hace así indefinidamente esponjosa, indefinidamente diferenciada. El carbón de leña que nosotros obtenemos calcinando la corteza, a la hora de observarlo se muestra indefinidamente cavernoso. La tierra vegetal, la mayor parte de las rocas no parecen fácilmente descomponibles en pequeñas partes homogéneas. Y, nosotros no hallamos como ejemplo de materias regularmente continuas sino cristales como el diamante, líquidos

como el agua o los gases. De suerte que la noción de continuo resulta algo en suma arbitrario a nuestra atención por los hechos de la experiencia.

Es necesario reconocer al final que se puede, a menudo, con una observación un poco atenta descubrir una estructura profundamente irregular en el objeto estudiado, representando muy útilmente de manera aproximada por las funciones continuas las propiedades de este objeto. Bien simplemente, aunque la madera sea indefinidamente esponjosa se puede útilmente hablar de la superficie de una viga que se va a pintar o del volumen desplazado por una balsa. En otros términos, a cierta amplificación para algunos procedimientos de investigación, el continuo regular puede representar los fenómenos un poco como una hoja de estaño que envuelve una esponja, pero que no siga verdaderamente el contorno delicado y complicado.

\*

\*                      \*

Si en fin si nosotros cesamos de limitarnos a nuestra visión actual del universo, y si atribuimos a la Materia la estructura infinitamente granulosa que sugieren los resultados obtenidos en Atomística, entonces veremos modificarse bien singularmente las posibilidades de una aplicación rigurosa de la continuidad matemática a la Realidad.

Que se reflexione, por ejemplo, de la manera como se define la densidad de un fluido compresible (el aire, por ejemplo), en un punto y en un instante dado. Se imagina una esfera de volumen  $v$  teniendo esta un punto por centro y que en un instante dado tiene una masa  $m$ . El cociente  $m / v$  es la densidad media de la esfera, y se entiende por densidad verdadera el valor límite de este cociente. De allí diremos que en un instante dado la densidad media en la pequeña esfera es prácticamente constante por debajo de un cierto valor del volumen. Y de hecho, esta densidad media puede ser aún notablemente diferente para dos esferas de 1000 metros cúbicos y de un centímetro cúbico, no varía más de un millonésimo cuando se pasa de  $1 \text{ cm}^3$  a  $1 \text{ mm}^3$ . Por tanto mismo entre estos límites de volumen, la observación del "movimiento browniano" bastará para hacernos llegar a ver que las variaciones del orden de un millonésimo se producen irregularmente.

Disminuyamos siempre el volumen. De lejos que estas fluctuaciones se vuelven poco a poco importantes, van a ser de más en más, grandes y desordenadas. A las dimensiones donde el movimiento browniano se revela muy activo, pongamos el décimo de micrón cúbico, ellas comienzan (en el aire) a alcanzar el millonésimo, ellas son del quinto cuando el radio de la esférula imaginada llega al orden de un centésimo de micrón.

Un salto aún: este radio se hace del orden del radio molecular. Ahora en general (al menos para un gas), nuestra esférula se encuentra enteramente en el vacío intermolecular, y la densidad media quedará en

adelante nula : la densidad verdadera es nula en el punto que nosotros le demos. Pero, una vez sobre mil, puede ser, este punto se encontrará en el interior de una molécula y, la densidad media va a ser comparable a la del agua, será mil veces superior a lo que llamamos corrientemente la densidad verdadera del gas.

Reduzcamos siempre nuestra esférula, Pronto, salvo el azar muy excepcional, en razón de la estructura prodigiosamente hueca de los átomos ella en adelante quedará vacía : la densidad verdadera en el punto elegido es aún nula . Si por tanto se llega una vez en un trillón de casos, el punto dado dentro de un corpúsculo o al núcleo central del átomo, la densidad media crecerá enormemente cuando el radio disminuye y se volverá muchos miles de millones de veces más grande que la del agua

Si la esférula se contrae aún más , puede que continuamente vuelva a encontrar un nuevo orden de pequeñez, pero más probablemente (sobre todo por el núcleo atómico donde la radioactividad reveló una extrema complicación) la densidad media volverá pronto y quedará nula, así que la densidad verdadera, salvo para ciertas posiciones muy raras, donde ella alcanza valores colosalmente más grandes que los precedentes.

Brevemente, el resultado sugerido por la Atomística es el siguiente: la densidad es por todas partes nula, salvo para un número infinito de puntos aislados, donde toma un valor infinito.

Se hará reflexiones análogas para todas las propiedades, que a nuestra escala, parecen regularmente continuas, tales como, la velocidad, la presión, la temperatura. Y la veremos devenir de más en más, irregulares, a medida que agrandemos los aumentos de la imagen siempre imperfecta que nosotros nos hacemos del Universo. La densidad será nula en todos los puntos, salvo excepciones; más generalmente la función que representa la propiedad física estudiada (sea por ejemplo el potencial eléctrico) formará en toda materia un continuo presentando una infinidad de puntos singulares y donde los matemáticos nos permitirán proseguir el estudio.

(Todos aquellos que se interesen por este estudio tendrán gran provecho al leer los trabajos de M. Émile Borel, en primer lugar la muy bella conferencia sobre "Las teorías moleculares y las matemáticas", inauguración de la Universidad de Houston, y Revue générale des Sciences, noviembre 1912, donde hace comprender como el análisis matemático, antiguamente creado por las necesidades de la Física del continuo hoy día puede ser renovada por la Física del discontinuo)

Una materia indefinidamente discontinua trae por unas estrellas minúsculas un éter continuo, he aquí primero una idea que se podrá hacerse sobre el Universo si no se recuerda que:

*Toda fórmula es impotente para atender una diversidad que no tiene límites., y pierde fatalmente toda significación cuando se separa más de las condiciones donde nuestro conocimiento se formó.*

Esto que se comprende considerando un volumen sin cesar más contraído, podemos también decir pensando en una esfera sin cesar ensanchada, englobando sucesivamente Planetas, Sistema solar, Estrellas, Nebulosas. Y tendremos la impresión vuelta familiar que expresó Pascal mostrándonos al hombre “suspendido entre dos infinitos.

\*

\* \*

Entre aquellos cuya Inteligencia gloriosa supo así contemplar la Naturaleza “en su alta y plena majestad” se comprenderá que yo elija para hacer homenaje de mi esfuerzo, al amigo desaparecido que me transmitió la fuerza que da, en la Investigación científica, un entusiasmo consciente, una energía que nada deja, y el culto a la Belleza.

*Diciembre 1912*

## Capítulo primero. LA TEORÍA ATÓMICA Y LA QUÍMICA.

### Moléculas.

Hace veinticinco siglos, quizá, sobre los bordes del mar divino, cuando el canto de los aedos apenas se había apagado, algunos filósofos enseñaban que la cambiante materia estaba hecha de granos indestructibles en incesante movimiento, Átomos que el Azar o el Destino habían agrupado, en el curso de los evos, bajo formas o cuerpos que nos son familiares. Pero sabemos poco o nada de estas primeras teorías. Ni Moschus de Sidón, ni Demócrito de Abdera o su amigo Leucipo nos han dejado fragmentos que nos permitan juzgar el valor científico de su obra. Y, en el hermoso poema, ya bien posterior donde Lucrecio(n.t., Sobre la naturaleza de las cosas) explica la doctrina de Epícuro, no hay nada que nos permita comprender que hechos o razonamientos guiaron la intuición griega.

**1.- Persistencia de los cuerpos componentes de las mezclas.** Me parece posible que las teorías atómicas han tenido su punto de partida en la observación de las mezclas. Esta noción misma de “mezcla” donde los constituyentes se dejan reconocer, me ha parecido siempre que dieron a estas teorías su base, la más simple y la más intuitiva que nos llevan a pensar en una estructura granular de los líquidos que nos parecen continuos y homogéneos.

Hemos visto, por ejemplo, que después de disolver azúcar en agua, que el azúcar y el agua subsisten en la solución de tal manera que no podemos distinguir las partes diferentes, unas de otras, en el agua azucarada. De la misma manera si se vierte un poco de bromo en cloroformo, todo el mundo reconocerá en el líquido homogéneo así obtenido, por su color o por su olor el bromo o el cloroformo.

O aún y de forma más segura, un físico reconocerá en el aire, el oxígeno o el nitrógeno por todos los detalles de su color ultra-violeta, al punto de ser forzado a admitir que este oxígeno y este nitrógeno se superponen en el mismo espacio.

Es necesario comprender que no existe transición continua entre el oxígeno y el nitrógeno, sus proporciones en una mezcla es variable, pero no podemos reconocer en la mezcla una cadena continua de constituyentes que sean de menos en menos el oxígeno y de más en más el nitrógeno. Más generalmente, como el oxígeno y el nitrógeno, las especies químicas se definen a partir de las mezclas como formando un

conjunto discontinuo. Esta discontinuidad de las especies químicas, negada por Berthollet, fue claramente establecida gracias a Proust.

La superposición de especies químicas en el espacio que implica una mezcla, difícilmente concebible para las substancias continuas "plenas", se comprende si esta continuidad no es más que aparente y si los "constituyentes" subsisten en una mezcla como subsisten al lado una con las otras las partes de polvo que se mezclan, partes que pueden dejarse de distinguir, aún de cerca, de las cuales se puede aún reconocer la naturaleza (el sabor o el color, por ejemplo como se podría si tenemos la fantasía de mezclar íntimamente azúcar en polvo y flores de azufre). De la misma manera la persistencia de las propiedades del bromo y del cloroformo en el líquido que se obtiene mezclando estos cuerpos puede ser debido a que en el líquido se encuentran simplemente yuxtapuestas (pero no modificadas) las pequeñas partículas que todas ellas solas formarían el bromo y las otras partículas que de la misma manera juntas formarían el cloroformo. Estas partículas elementales, estas moléculas, se encontrarán en todas las mezclas donde se reconoce el bromo o el cloroformo y cuya extrema pequeñez nos impide percibir las individualmente. Se podría suponer que para una misma especie química, por ejemplo el bromo, las moléculas constitutivas de la individualidad persistente son de tamaño o de masas diferentes como las partículas visibles que forman la limadura de hierro. Pero entonces ellas no se comportarían sin duda de la misma manera que un fraccionamiento (digamos por ebullición), de suerte que se llegaría a obtener una serie continuas de bromos diferentes, pero, esto es contrario a la experiencia.

Será más difícil mostrar que las moléculas no pueden, como las gotitas minúsculas, ser eventualmente capaces de unirse o dividirse sin perder la naturaleza. Otras posibilidades se podrían igualmente discutir. Este es un género de indeterminación que se encuentra a menudo en física lo cual conduce a precisar una hipótesis antes presentada de manera imprecisa. Podemos así proseguir, tan lejos como sea posible, con algunas de las precisiones particulares que se presentan a la imaginación. La necesidad de seguir de acuerdo con la experiencia o simplemente una evidente esterilidad, lleva a renunciar a la mayor parte de estas tentativas que se rechazan en cuanto se mencionan.

## **2.- Una clase bien determinada de moléculas constituye cada especie química.-**

En el caso presente una sola de las precisiones que se pueden imaginar se ha mostrado fecunda. De acuerdo con el hecho de que un cuerpo puro ( donde constituyentes diferentes no se pueden reconocer) resiste a los fraccionamientos, y más generalmente, y de acuerdo con el hecho de la discontinuidad de las especies químicas, se ha supuesto que las moléculas de las cuales se compone una especie química son rigurosamente iguales y permanecen idénticas en toda mezcla o estado físico. En el bromo líquido, en el vapor de bromo, en una solución de bromo, a toda presión, a toda temperatura, el tiempo que sea,

se reconoce el bromo, esta materia bromo se resolverá, con un aumento suficiente en moléculas idénticas. En el estado sólido mismo estas moléculas pueden subsistir en piezas unidas guardando su individualidad, que pueden separarse sin ruptura ( y no en la forma donde los ladrillos cementados en un muro: demolido, el muro no vuelve a los ladrillos intactos, al contrario que fundiendo o vaporizando el sólido se vuelve a las moléculas con su independencia y su movilidad).

Si todo cuerpo puro está necesariamente formado por una clase determinada de moléculas es desde luego recíprocamente, que cada clase determinada de moléculas llevan a constituir un cuerpo puro. Esto lleva a comprender las propiedades del peróxido de nitrógeno, gas singular que no cumple la ley de Mariotte, y en el cual el color rojo se vuelve más oscuro cuando se expande en un volumen mayor. Estas anomalías se explican en todos sus detalles si el peróxido de nitrógeno está constituido por una mezcla en proporción variable de dos especies químicas, una roja y la otra incolora, cada una formada por una clase de moléculas pero que no pueden ser separadas ni preparadas puras. De allí que si se intenta la separación que por ejemplo aumenta un instante la proporción de gas rojo, el retorna, en efecto, a generar una nueva cantidad de gas incoloro, volviendo a una proporción fijada por la presión y la temperatura elegidas. (Una discusión más completa lleva a considerar la molécula de gas incoloro como formada por la unión de dos moléculas de gas rojo, los dos gases tienen la fórmulas químicas,  $N_2O_4$  y  $NO_2$ .)

Más generalmente y como ya hemos indicado, se llega a menudo que una especie química está caracterizada como constituyente de diversas mezclas sin que pueda separarse al estado puro. Los químicos no dejan de hablar del ácido sulfuroso y del ácido carbónico aunque no se pueda separar de sus soluciones acuosas a estos compuestos hidrogenados. A cada especie química vista así como existente corresponde en nuestra hipótesis a una clase determinada de moléculas.

Entendiendo correctamente nosotros no suponemos que las moléculas que forman una especie química son indivisibles. Pero si ellas se dividen, las propiedades que permiten reconocer esta especie química desaparecen y aparecen otras propiedades de otra especie química que tienen por moléculas partes de la antigua molécula. (Un ejemplo simple nos es dado por la sal de amoníaco en la cual la molécula se puede dividir en dos partes, una molécula de amoníaco y una molécula de ácido clorhídrico)

*Brevemente, una sustancia cualquiera, homogénea a la escala de nuestra observación, en la cual se puede reconocer una cierta especie química, se revelará por un aumento suficiente, como conteniendo esta especie bajo forma de moléculas bien delimitadas, idénticas y de una clase definida.*

Podemos ver que en el medio de un fluido, estas moléculas no permanecen inmóviles y no conservan sus posiciones relativas invariables.

**3.—Las difusiones revelan la agitación molecular.** Si se superpone una capa de alcohol a una capa de agua, estos dos líquidos no permanecen separados, aunque la capa inferior sea la más densa. Se produce una disolución recíproca por difusión de las dos sustancias, una en la otra y, el líquido se homogeniza en pocos días. De allí es necesario admitir que moléculas de alcohol y moléculas de agua están animadas de movimiento, al menos durante el tiempo en que dura la disolución.

Diremos que si superponemos agua y éter resulta una neta superficie de separación. Pero, mismo en el caso de solubilidad incompleta pasa agua en todas las capas del líquido superior y el éter penetra en la capa del líquido inferior. El movimiento de las moléculas se manifiesta de esta manera.

Para los gases superpuestos, la difusión, más rápida, se produce siempre hasta la unificación de toda la masa. Esta es la célebre experiencia de Berthollet, superponiendo el hidrógeno al gas carbónico (más denso) y abriendo el robinete que cerraba la comunicación entre los dos balones llenos de estos gases. No obstante la diferencia de densidades, la composición se uniformiza progresivamente en los dos balones conteniendo cada uno hidrógeno y gas carbónico.

La velocidad de la difusión no tiene relación con la diferencia de las propiedades de los dos fluidos puestos en contacto. Esta, puede ser grande o pequeña tanto para los cuerpos muy análogos como para los muy diferentes. Notamos por ejemplo, que el alcohol etílico (espíritu de vino) y el alcohol metílico (espíritu de madera), física y químicamente son parecidos, se penetran más rápidamente que el alcohol etílico y el tolueno que son muy diferentes el uno del otro.

Entonces, ya que por ejemplo hay así una difusión entre el alcohol etílico y el alcohol metílico como entre el alcohol etílico y el alcohol propílico, es difícil no admitir que hay igualmente difusión entre el alcohol etílico y el mismo alcohol etílico y, de manera general entre dos capas contiguas de un mismo fluido. Pero, esta difusión nos pasa desapercibida a causa de la identidad de los dos cuerpos que se penetran.

Si existen las moléculas significa que toda superficie trazada en un fluido es sin cesar atravesada por moléculas que pasan de un lado al otro, y por consiguiente:

*Las moléculas de un fluido cualquiera se desplazan continuamente las unas en relación con las otras.*

Así como la homogeneidad, el equilibrio de un fluido no es más que una apariencia, que desaparece si se cambia el aumento bajo el cual se observa la materia. Más exactamente, este equilibrio corresponde a un

cierto régimen de agitación desordenada. En la forma ordinaria de nuestras observaciones no percibimos la agitación interior de lo que llamamos un fluido en equilibrio, porque cada pequeño elemento de volumen gana a cada instante tantas moléculas como pierde y conserva el mismo estado medio de movimiento desordenado. Trataremos de precisar estas ideas, y comprenderemos mejor la importancia, en física, de las nociones de estadística y probabilidad.

#### **4.- La agitación molecular explica la expansibilidad de los fluidos.—**

La agitación molecular, una vez admitida, permite comprender la expansibilidad de los fluidos o, lo que es lo mismo, permite comprender por qué ellos ejercen una presión sobre las paredes del recipiente que los contiene. Esta presión puede ser debida no a una repulsión mutua de diversas partes del fluido, y si a los choques incesantes, contra estas paredes de las moléculas del fluido.

Esta hipótesis fue precisada y desarrollada a mediados del siglo XVIII, en el caso donde el fluido está bastante rarificado para tener las propiedades características del estado gaseoso. Se admite que si las moléculas son groseramente asimilables a bolas elásticas, donde el volumen total es muy pequeño en relación al volumen que ellas ocupan, que están medianamente alejadas las unas de las otras y cada una se introduce en línea recta sobre la mas grande parte de su recorrido, hasta que se produce un choque con la otra molécula cambiando bruscamente su dirección. Veremos como se puede explicar así las propiedades conocidas de los gases y prever estados desconocidas.

Supongamos que se calienta a volumen constante una masa gaseosa, sabemos que entonces la presión aumenta. Si esta presión es debida a los choques de las moléculas sobre la pared, es necesario admitir que estas moléculas se mueven manteniendo con las velocidades, que en promedio, han aumentado de manera que cada centímetro cuadrado de pared recibe los choques más violentos y recibe todavía más. Así, la agitación molecular debe aumentar con la temperatura. Si al contrario, la temperatura baja, la agitación molecular debe decrecer y tenderá a cero al mismo tiempo que la presión del gas. El cero absoluto de temperatura se podrá definir como el momento en que las moléculas se inmovilizan.

En el mismo orden de ideas, pensamos que todas las difusiones se hacen más lentas cuando la temperatura es menos elevada. La agitación molecular y la temperatura varían siempre en el mismo sentido y se muestran como profundamente unidas una con otra.

### **Átomos**

**5.- Los cuerpos simples.-** En la infinidad de substancias realizables (que son generalmente mezclas a proporciones variables), las especies químicas entre las cuales no existen transiciones graduales, forman un conjunto discontinuo a la manera de puntos aislados. Pero su

multiplicidad es aún inmensa. Afortunadamente, después de Lavoisier, el estudio y la clasificación de todas estas especies ha sido facilitada por el descubrimiento de los *cuerpos simples*, sustancias elementales indestructibles que se obtienen llevando lo más lejos posible la “descomposición” de diversas materias.

Se puede por ejemplo transformar (por simple calentamiento) la sal de amoníaco, cuerpo sólido puro, bien definido, en una mezcla gaseosa que un fraccionamiento conveniente (difusión o efusión) permitirá separar en gas amoníaco puro y gas clorhídrico puro. Se transformará a su vez ( por una serie de chispas) el gas amoníaco en una mezcla gaseosa de nitrógeno e hidrógeno a su vez, separables. Disolviendo el gas clorhídrico en un poco de agua se podrá (por electrólisis) obtener por una parte esta agua introducida y por otra parte en lugar del gas clorhídrico el cloro y el hidrógeno (separados en los dos electrodos). En el lugar de 100 partes de sal se habrá obtenido finalmente 26,26 gr de nitrógeno, 7,50 gramos de hidrógeno, 66,34 gr de cloro con un peso total igual a la sal original.

Toda otra forma de descomponer la sal de amoníaco, producida en toda forma, llegará siempre a estos tres cuerpos, exactamente en las mismas proporciones y cada uno será considerado como simple pues no puede ser descompuesto. Mas generalmente, un número inmenso de descomposiciones nos lleva a descubrir una centena de tales cuerpos simples (nitrógeno, cloro, hidrógeno, carbono, etc) en los cuales se puede descomponer toda materia. De manera precisa la experiencia muestra que:

*Todo sistema material puede ser descompuesto en masas constituidas cada una por un cuerpo simple, y el resultado de esta descomposición es absolutamente independiente de las operaciones efectuadas.*

Se sobrentiende que estas operaciones pueden ser consideradas como hechas en el interior de un recipiente que no deja ni entrar ni salir a la materia y, donde deberán permanecer intactos junto al sistema estudiado, los “reactivos” eventualmente utilizados

En particular si se parte de masas fijas de diversos cuerpos simples, que se les hace actuar los unos sobre los otros, de toda forma imaginable, se podrá siempre obtener para cada cuerpo simple, la masa primitivamente introducida y ninguna otra. Si el elemento oxígeno figura al principio con 16 gramos, no está en nuestras posibilidades cambiar esto, realizando una operación siguiendo aquella, redescomponiendo en cuerpos simples el sistema obtenido, se obtendrá siempre, exactamente 16 gramos de oxígeno , sin ganancia ni pérdida. (Se entiende que el oxígeno y el ozono, totalmente transformables el uno en el otro, son observados como equivalentes)

Es entonces bien difícil no suponer que cualquier cosa constituida por oxígeno (u ozono) persiste realmente de inmediato en los compuestos obtenidos, a través de reacciones sufridas, disimulado, mas siempre presente. Y, en efecto se llega a manifestar la presencia efectiva de un cuerpo simple en todos los complejos de donde se le puede extraer (bromo por ejemplo en el bromoformo o en los bromatos) observando estos compuestos por los rayos X, donde el cuerpo simple se distingue por un "color X" determinado, como la eosina se distingue en una solución en luz visible, por su color. Una misma sustancia elemental existe en todos los cuerpos donde se pueda extraer, por ejemplo, el oxígeno, tales como el agua, el gas carbónico o el azúcar.

O, si el azúcar está hecho de moléculas idénticas, en su seno debe esconderse esta sustancia elemental, de la misma manera, el carbono y el hidrógeno que son los otros cuerpos simples que constituyen el azúcar. Nosotros vamos a señalar bajo aquella figura las substancias elementales subsistentes en las moléculas.

**6.- Ley de discontinuidad química.**- Las leyes químicas fundamentales nos facilitarán esta tarea. En primer lugar, la proporción de un elemento que entra en la formación de una molécula no puede tomar todos los valores posibles. El carbono quemando en el oxígeno da un cuerpo puro (gas carbónico) a razón de 3 gramos de carbono por 8 gramos de oxígeno. No sería un absurdo (excelentes químicos lo han contemplado como posible) que cambiando las condiciones de la combinación (por ejemplo operando bajo fuerte presión o reemplazando la combustión viva por una fermentación lenta) se pueda cambiar un poco la proporción de carbono y de oxígeno combinados. No será así absurdo que se pueda obtener un cuerpo puro de propiedades vecinas a las del gas carbónico utilizando para tres gramos de carbono, 8 gramos más un decígramo de oxígeno. Pero, esto no se produce y este hecho generalizado origina la *ley de las proporciones definidas* (principalmente debida a los esfuerzos de Proust) que en suma es un aspecto de la ley de discontinuidad de las especies químicas (n°1):

*La proporción en la cual dos cuerpos simples se combinan no puede variar de manera continua.*

Esto no quiere decir que el carbono y el oxígeno solo se pueden unir en una sola proporción : no es difícil (preparación del óxido de carbono) combinar 3 gramos de carbono no con 8 gramos de oxígeno y si con 4 gramos de oxígeno. Solamente como se ve, la variación es muy grande: hay un salto, una discontinuidad. Las propiedades del compuesto obtenido son muy diferentes de las del gas carbónico. Los dos compuestos están como separados por una fosa infranqueable.

Este ejemplo mismo sugiere inmediatamente otra ley descubierta por *Dalton*. Esto puede ser un azar que 3 gramos de carbono se

combinan o bien, con 4 gramos de oxígeno o bien con una masa de 8 gramos, exactamente el doble. Pero se ve igualmente que si aparecen relaciones simples en un gran número de casos no podemos creer en concordancias accidentales. Y esto nos da la *ley de las proporciones múltiples*, a la cual yo doy el enunciado siguiente:

*Si se considera al azar dos especies químicas entre la multitud de aquellas que contienen los cuerpos simples A y B, y se comparan las masas del elemento B que se han unido al elemento A, se ve que estas masas están generalmente en la misma relación que dos números enteros y pequeños. En particular, ellos pueden ser, y ellos son frecuentemente, exactamente iguales.*

Así, la proporción de cloro a la de plata, en el cloruro de plata y en el clorato de plata, es la misma, algo apartada por el grado de precisión de los análisis químicos. O esta precisión irá en crecimiento y en este caso especial (Stas) pasa los dos millonésimos, de manera que podemos afirmar la igualdad rigurosa.

Yo insisto un poco sobre esta ley donde la base experimental no es siempre comprendida : digamos que dos masas son entre ellas como dos números enteros, en el grado de precisión del análisis químico , esto es forzosamente exacto y no agrega nada. Pero que estos enteros sean 2 y 3, no cambia cuando esta precisión es grande, por ejemplo no se vuelven 213 y 307 cuando la precisión pasa del décimo de miligramo y esto que es sorprendente, esto es la ley

**7.—La hipótesis atómica.**—Se debe a Dalton una intuición, que la indestructibilidad de los cuerpos simples hubiera podido sugerir a Lavoisier, intuición que explica simplemente la ley de las proporciones definidas y la de las proporciones múltiples, dio a las teorías moleculares una importancia capital en la comprensión y en la previsión de los fenómenos químicos (1808).

Según esta intuición, y al igual que las especies químicas están constituidas por moléculas de una misma clase por cada especie, los cuerpos simples presentes en estas especies, en sus moléculas y figuran en forma de partículas idénticas para cada cuerpo simple (Idénticas una vez aisladas, sino exactamente superponibles a cada instante. Dos personas diferentes, en movimiento, pueden ser miradas como iguales si detenidas resultan superponibles, así, nada podrá diferenciar un átomo de hierro sacado del cloruro ferroso y un átomo de hierro del cloruro férrico). Estas partículas que atraviesan, sin subdividirse, las reacciones que provocamos, pueden ser llamadas átomos.

Una molécula cualquiera encierra necesariamente por cada sustancia elemental presente, un número entero de átomos. Una molécula de composición infinitamente vecina es imposible (esta es la ley de Proust), Pero se puede imaginar moléculas obtenidas a partir de la

primera por entrada o salida de al menos un átomo (esto entraña la ley de las proporciones múltiples de Dalton).

Es claro que si una molécula es demasiado complicada por contener muchos miles de átomos, el análisis químico puede resultar demasiado grosero para decidir sobre la entrada o salida de esos átomos. Esto es sin duda porque las moléculas de los cuerpos estudiados por los químicos encierran pocos átomos que la ley de discontinuidad pudo ser descubierta entonces aún que el análisis químico no respondiera siempre al décimo.

Una molécula puede ser monoatómica (formada por un solo átomo) Más generalmente contendrá muchos átomos. Un caso interesante es aquel en que los átomos combinados en una molécula son de la misma clase. Entonces un cuerpo simple puede ser mirado como una verdadera combinación de una sustancia elemental con ella misma. Se pueden producir muchas combinaciones entre átomos de una misma clase (oxígeno y ozono)

Todo el universo material, en su prodigiosa riqueza, será obtenido por unión de elementos de construcción pertenecientes a un pequeño número de tipos, los elementos de un mismo tipo son rigurosamente idénticos.

**8.- Se conocerán los pesos relativos de los átomos si se los combina uno de cada clase en las moléculas.**— Tan pronto como se admite la existencia de los átomos, veremos que átomos de cada clase figuran en las moléculas de los cuerpos que nosotros conocemos mejor. Resuelto este problema tendremos los pesos relativos de las moléculas y de los átomos.

He aquí el agua, por ejemplo, que contiene, en peso, 8 de oxígeno por 1 de hidrógeno. Todas las moléculas de agua son idénticas, cada una contiene 8 de oxígeno por 1 de hidrógeno: por otra parte, cada molécula de agua contiene  $p$  átomos de hidrógeno pesando cada uno  $h$  y  $q$  átomos de oxígeno pesando cada uno  $o$ , o, más brevemente, a la “fórmula”  $h_p o_q$ ; nosotros veremos así que la masa  $qo$  vale 8 veces la masa  $ph$ . Si nosotros conocemos  $p$  y  $q$  conocemos también la relación  $o/h$  y, al mismo tiempo, la relación de la masa  $ph$  de la molécula de agua a la masa  $h$  del átomo de hidrógeno.

De la misma manera, si nosotros conocemos la “formula”  $c_m h_n$  de un carburo de hidrógeno, conoceremos la relación  $c/h$  de la masa del átomo de carbono con la del átomo de hidrógeno.

Y así de seguido. Se ve por lo cual es suficiente conocer la composición atómica de un pequeño número de moléculas para tener los pesos relativos de los diversos átomos.

**9.- Números proporcionales y fórmulas químicas.**—Pero esto que nosotros hemos visto no nos coloca aún en estado de hallar la

composición atómica de una molécula porque las fórmulas que sugiere la ley de las proporciones múltiples son, en una gran medida arbitrarias.

El enunciado de esta ley, equivale en efecto, como el lector verá, al enunciado siguiente:

*A los diversos cuerpos simples:*

Hidrógeno, oxígeno, carbono...

*se puede hacer corresponder los números (llamados números proporcionales):*

H, O, C, ...

*tales que las masas de estos cuerpos simples que se unen en un compuesto son entre ellas como*

$pH, qO, rC, \dots$

*p, q, r, ... son números enteros y "pequeños".*

Se expresa todo esto, que el análisis obtiene sobre este compuesto, en la representación por la fórmula :

$H_p, O_q, C_r,$

Donde H, O, C... designan números proporcionales, y p, q, r... números enteros fijos con el compuesto seleccionado, que no cambian cuando la precisión de las medidas crece.

Reemplazando, ahora en nuestra lista de números proporcionales uno cualquiera de los términos, sea C por un término C' obtenido multiplicando C por una fracción simple arbitraria, 2/3 por ejemplo y no cambiando los otros términos. La nueva lista

$H, O, C', \dots$

es aún una lista de números proporcionales. Porque el compuesto que por ejemplo contiene pH gramos de hidrógeno por qO de oxígeno y rC de carbono contiene también (esto es decir la misma cosa) 2pH gramos de hidrógeno por 2 qO de oxígeno y 3rC' de carbono. Su fórmula que es  $H_p O_q C_r$  puede escribirse así:

$H_{2p} O_{2q} C'_{3r}$

y si p, q, r son enteros, 2p, 2q, 3r serán enteros.

La nueva fórmula puede al final ser más simple que la antigua. El compuesto cuya fórmula primitiva será  $H_3 C_2$  tendrá con los nuevos números proporcionales la fórmula  $H_6 C_6$ , es decir HC.

El uno o el otro de los dos sistemas de fórmulas expresa completamente todo lo que da el análisis químico. Nosotros no podemos

por tanto sacar de este análisis alguna razón para decidir si el átomo de carbono y el de hidrógeno están en la relación C a H o C' a H

En otros términos:

Si existe una multiplicidad de listas de números proporcionales distintos esto es decir, no dan a un mismo compuesto la misma fórmula. Se pasa de una cualquiera de estas listas a otra multiplicando uno o muchos términos por las fracciones simples. Y nosotros no tenemos aún ningún medio de reconocer entre estas listas aquellas donde los términos están en la misma relación que las masas de los átomos (suponiendo que existan)

**10.- Los compuestos que se asemejan.**—Afortunadamente nos podemos guiar por otras consideraciones una elección que desde el solo punto de vista del análisis químico queda indeterminado. Y de hecho no se ha jamás dudado seriamente mas que entre un pequeño número de listas de números proporcionales.

Esto es a lo que se llega estimando que las fórmulas análogas deben representar compuestos que se parecen. Tal es el caso para el cloruro, el bromuro o el ioduro de un mismo metal cualquiera. Estas tres sales son isomorfas, es decir que sus cristales tienen la misma forma, (en el sentido de los cristalógrafos: se pueden orientar dos cristales de manera que cada cara sea paralela a una cara del otro.) y que ellos pueden (por evaporación de una solución mixta), dar cristales mixtos de esta misma forma (mezclas homogéneas sólidas en proporciones arbitrarias). Aparte de este parecido físico, ya de por si remarcable, estas tres sales se parecen por sus diversas reacciones químicas dando fórmulas del mismo tipo. Por ejemplo formulas del cloruro, bromuro y ioduro de sodio serán de la misma forma ( $p$  átomos de halógeno +  $q$  átomos de sodio). Entonces las masas (comunes) de estas tres sales que contienen una misma masa  $M$  de sodio contienen cada una el mismo número  $N$  de moléculas igual a  $M/q$ ; y en primer lugar, esto nos da las relaciones de tres masas moleculares. Por otra parte cada una de estas tres masas de halogenuro contienen el mismo número  $N_p$  de átomos de halógeno: las tres masas de cloro, de bromo y de yodo que se encuentran combinados a la masa  $M$  de sodio están en las mismas relaciones (de este modo conocido) que los pesos de los átomos de cloro, de bromo y de sodio (así encontrados proporcionales a 71, 160, 254)

Encontraremos las mismas relaciones de masas atómicas de los metales alcalinos (como iguales a las relaciones de las masas de estos metales que se combinan a una misma masa de cloro)

Pero no se encontrará por este camino, la relación de masas atómicas del cloro y del potasio, estos elementos no juegan en ningún género de compuestos roles análogos. Y lo mismo puede pasar por alguna relación neta de isomorfismo o de analogía química., de uno de estos metales alcalinos o de uno de los otros metales. Del mismo modo, por diversos isomorfismos (alumbres, espinelas, carbonatos, sulfatos,

etc), se puede alcanzar paso a paso los valores probables de las relaciones atómicas en diversas familias de estos otros metales.

Brevemente, se podrá así reducir la indeterminación primitiva. No se habrá suprimido. Y para citar el ejemplo del sujeto del cual se han unido las controversias más vivas, no se habrá alcanzado en este estudio alguna razón seria para dar al agua la fórmula  $H_2O$  por sobre la fórmula  $HO$ , es decir para atribuir a la relación  $O/H$  el valor 16 sobre el valor 8.

**11.- Los equivalentes.**—hace falta decir que para muchos químicos la cuestión no tiene gran sentido. A su parecer, más dañoso que útil que mezcla una hipótesis juzgada inverificable a la exposición con leyes ciertas. Así pensando, ellos no tienen que guiar su selección entre las listas posibles de números proporcionales, que por la condición de traducir los hechos en un lenguaje tan expresivo como sea posible. Es provechoso en esta consideración, para facilitar el recuerdo o la previsión de las reacciones de representar por fórmulas análogas los compuestos que se parecen, pero cuanto al resto, no se tiene que dar a los compuestos estimados los más importantes de las fórmulas más simples. Por ejemplo, parece razonable escribir  $HO$  como fórmula del agua tomando arbitrariamente el número 5 para los valores posibles de la relación  $O/H$ .

La cuestión está así de manera que, los científicos hostiles o indiferentes a la teoría atómica se ponen de acuerdo para utilizar bajo el nombre de equivalente, una cierta lista de números proporcionales. Esta notación en equivalentes adoptada por químicos influyentes como Berthelot ( e impuesta en Francia por los programas de enseñanza secundaria) (En 1895, afortunadamente la escuela de Wurtz pudo mantener la notación atómica en la enseñanza superior), ha entorpecido durante más de cincuenta años el desarrollo de la química. En efecto, y toda teoría puesta a parte se hace mucho menos apta para representar o para sugerir los fenómenos que la notación atómica desarrollada por Laurent y Gerhard en 1840, donde se hacían útiles los números proporcionales por las razones que vamos a ver, dando probablemente estas relaciones de pesos de los átomos que el isomorfismo y la analogía química no habían podido determinar.

## **Leyes de los gases y pesos atómicos**

**12.- Todos los gases se comprimen y se dilatan según las mismas leyes.**—Las consideraciones que han puesto en evidencia estos números proporcionales tan importantes se relacionan con las leyes de los gases.

Se sabe, en primer lugar, después de Boyle y después de Mariotte (siglo XVII) que, a temperatura constante, la ley de compresibilidad es la misma para todos los gases y que, de manera más precisa, la masa contenida en la unidad de volumen, o densidad, es proporcional a la presión. Si por lo tanto, a temperatura determinada se

consideran los volúmenes iguales de diversos gases a la misma presión, y si se cambia esta presión, (haciéndola por ejemplo 3 veces más grande) estos volúmenes cambiarán de igual forma ( y en razón inversa a la presión), volviéndose en nuestro caso tres veces más pequeños. Las masas presentes por centímetro cúbico cambiarán como la presión (volviéndose tres veces más grandes) de la misma manera que el número de moléculas presentes en este volumen.

Se ve que a temperatura fija las relaciones  $n/n'$  de las moléculas presentes por centímetro cúbico en dos gases, a la misma presión no depende de la presión.

Por otra parte, Gay-Lussac mostró (alrededor de 1810) que a presión fija, la densidad de un gas cambia con la temperatura de una manera que no depende de la naturaleza particular del gas. ( el oxígeno y el hidrógeno se dilatan lo mismo cuando la temperatura se eleva). Y si aún, entonces, el número  $n$  y el número  $n'$  cambian de la misma manera, su relación no cambiará.

Brevemente, en tanto que las leyes de los gases se verifican, en frío o en caliente, bajo fuerte o bajo débil presión, el número de moléculas presente en dos balones iguales de oxígeno e hidrógeno, permanecen en la misma relación, siempre que la presión sea la misma en los dos balones. Y así para todos los gases.

Estas diversas relaciones fijas deben ser simples.

**13.- Ley de combinación de los gases (Gay-Lussac).—**esto resulta sin que Gay-Lussac haya imaginado decir, por otras experiencias ejecutadas al mismo tiempo y por las cuales el muestra que:

*Los volúmenes de gas que aparecen o desaparecen en una reacción están entre ellos en relaciones simples*

Por ejemplo, Gay-Lussac encuentra que cuando el hidrógeno y el oxígeno se combinan para formar el agua, las masas de hidrógeno y oxígeno y de vapor de agua formados, permaneciendo en las mismas condiciones de temperatura y presión son volúmenes que están exactamente entre si como 2, 1 y 2

Sean ahora, por centímetro cúbico,  $n$  el número de moléculas de oxígeno y  $n'$  el número de moléculas de vapor de agua. La molécula de oxígeno contiene un número entero, probablemente pequeño, sea  $p$ , de átomos de oxígeno. La molécula de agua contiene  $p'$  átomos de oxígeno. Como no se pierde oxígeno es necesario que el número  $np$  de átomos que forman el oxígeno inicial sea igual al número  $2n'p'$  que están presentes en el agua que se forma. La relación  $n/n'$  es igual por tanto a  $2p'/p$ , y así, en consecuencia, de la ley de Gay-Lussac, es simple, pues  $p$  y  $p'$  son enteros y pequeños. La generalización es inmediata.

**13 bis.- Masas proporcionales de Gay-Lussac.**—La ley de Gay-Lussac se puede mostrar, en una forma notable, si se admite la existencia de moléculas y de átomos.

Imaginemos recipientes todos de un volumen V, llenos de gases que serán los cuerpos puros gasificables conocidos, todos a la misma temperatura y presión. Los números de moléculas contenidos en estos recipientes están, según la ley de Gay-Lussac, en relaciones simples.

Consideremos una parte de estos recipientes que contienen compuestos de hidrógeno. Sea, para uno de estos compuestos, p' el número de átomos de hidrógeno por molécula y N' el número de moléculas en el volumen V. Sea, para un otro compuesto, p'' el número de átomos de hidrógeno por molécula y N'' el número de moléculas en el volumen V. Y así de seguido. Sea, en fin, h la masa del átomo de hidrógeno. De allí que p y p' sean enteros y pequeños y N' y N'' están en relaciones simples, resulta que N'p'h, N''p''h están también en relaciones sencillas (más simples puede ser: ver n° 9). Se tendrá así:

$$N'p'h/s' = N''p''h/s'' = \dots = H$$

s', s'' son números enteros y H tiene una masa definida. En otros términos las masa de hidrógeno contenidas en los recipientes deben ser múltiplos enteros de una cierta masa de hidrógeno.

Esto es lo que la experiencia verifica, como resultados de medidas de densidad y análisis químicos hechos sobre un gran número de cuerpos: hay una cierta masa H de hidrógeno (por la medición) que los recipientes considerados contienen exactamente o 1 vez (gas clorhídrico, cloroformo), o 2 veces (agua, acetileno, hidrógeno), o 3 veces (gas amoníaco), o 4 veces (metano), o 5 veces (piridina), o 6 veces (benceno, acetona), etc, pero jamás, por ejemplo, 1,7 o 2,3 veces.

Las mismas consideraciones, igualmente verificadas por la experiencia, se repiten por no importa que elemento. Esto es así que para los compuestos de carbono, una misma masa C de carbono estará contenida en cada uno de los recipientes correspondientes, exactamente una vez (metano, etc.), o 2 veces (etano, acetileno), o tres veces (propano, acetona), o 4 veces (butano), o 5 veces (pentano), o 6 veces (hexano, benceno), etc., brevemente, siempre un número entero de veces. Esto es así aun que una cierta masa O de oxígeno estará contenida en esos recipientes que contienen los compuestos oxigenados, exactamente una vez (agua, acetona), o 2 veces (gas carbónico, oxígeno) o 3 veces (anhídrido sulfúrico, ozono), etc., pero jamás, por ejemplo entre 2 y 3 veces. Y así siguiendo, el estudio de algunos cuerpos que se han determinado las masas H, C, O, validos para los innumerables compuestos gasificables en el estado puro que la investigación química ha descubierto y descubrirá sin cesar.

En resumen, la ley de las combinaciones en volumen de Gay-Lussac entraña, si existen las moléculas, la proposición siguiente, que se ha, en efecto conocido como ley experimental.

*Cada cuerpo simple figura por un múltiplo entero de una masa característica en las masas de los diversos compuestos de este cuerpo simple que ocupa en el estado gaseoso, a la misma temperatura y bajo la misma presión. un mismo, determinado, volumen fijo.*

Estas masas H, C, O,... características de los diversos cuerpos simples pueden llamarse masas proporcionales de Gay-Lussac, y los números que las miden forman una lista notable de números proporcionales que pueden ser llamados números proporcionales de Gay-Lussac, aún que este físico químico no había pensado que la ley que el había descubierto toma este aspecto a la luz de la hipótesis molecular.

Este sistema de números proporcionales permite dar a las especies químicas formulas que son solamente expresión de su composición, pero además sabemos que las masas de estos diversos cuerpos ocupan volúmenes iguales al estado gaseoso (a la misma temperatura y a la misma presión) Tal es así que los ejemplos precedentes dan para las fórmulas de Gay-Lussac (3C+6H+O) o  $C_3 H_6 O$  para la acetona,  $H_2 O$  para el agua,  $H_2$  para el hidrógeno,  $O_2$  y  $O_3$  para el oxígeno y el ozono,  $C_2 H_2$  y  $C_6 H_6$ , para el acetileno y el benceno.

Hemos visto que los números proporcionales de Gay-Lussac están probablemente en las mismas relaciones que los pesos de los átomos, de suerte que las fórmulas correspondientes dan la naturaleza y el número de átomos de una molécula (notación atómica)

**14.- Hipótesis de Avogadro.-** Que los números  $N'$ ,  $N''$ , de moléculas de diversos gases en el mismo volumen  $V$  estén en relaciones simples, no prueba que esta simplicidad sea la más grande posible, es decir que estos números sean iguales.

Es esta, precisamente, esta igualdad que afirma la célebre hipótesis de Avogadro (1811) que se enuncia así:

*Volúmenes iguales de gases diferentes, a la misma temperatura y bajo la misma presión contienen cantidades iguales de moléculas.*

O lo que es equivalente:

*Números iguales de moléculas, constituyendo unas masas gaseosas encerradas en volúmenes iguales a la misma temperatura, desarrollan presiones iguales sobre las paredes que las contienen*

Esta hipótesis de Avogadro da evidentemente las relaciones de las masas moleculares (como iguales a las relaciones de las densidades gaseosas correspondientes). Ella permitió así, como el mismo Avogadro

lo ha dicho (Reaccionando en algunas frases, por mucho tiempo sin influencia, contra la confusión general entre moléculas y átomos) de obtener, gracias a las mediciones de Gay-Lussac, las relaciones de masas atómicas. Esto es lo que Gauvin mostró más claramente (1832) : por ejemplo, del hecho de que volúmenes iguales de hidrógeno y de cloro, (conteniendo el mismo número  $N$  de moléculas) se combinan sin contracción en gas clorhídrico (dando  $2N$  moléculas idénticas), resulta que cada molécula de hidrógeno (o de cloro) contienen un número par de átomos (de hecho 2, porque jamás puede exigirse más). De lo mismo, el hecho que dos volúmenes de hidrógeno y 1 de oxígeno se combinan en dos volúmenes de vapor de agua sugiere que la molécula de oxígeno contiene 2 átomos y que la molécula de agua contiene 2 átomos de hidrógeno y 1 de oxígeno, de donde la relación de masas atómicas  $o$  y  $h$  ( $n^{\circ}8$ )

Pero, Gauvin discute solamente aquellas reacciones, y es otro químico francés, Gerhardt, que logra en fin hacer adoptar por los numerosos organismos la notación llamada "atómica" mostrando su utilidad en la química orgánica (1840) sin por otra parte hacer ver que la ley de Gay-Lussac conduce ya simplemente a esta notación, y sin explicitar claramente el rol de la hipótesis de Avogadro. Trataremos de superar esta laguna.

**15.- Relaciones de masas atómicas. Número de Avogadro.--** Basta para ello, utilizar la forma que le di a la ley de Gay-Lussac (13). Si en efecto Avogadro vio justamente los números  $N'$ ,  $N''$ , ..., de las moléculas contenidas en nuestros recipientes del mismo volumen  $V$ , tienen el mismo valor  $N$ , y las masas  $H$ ,  $C$ ,  $O$ , ... evidentemente iguales a  $Nh$ ,  $Nc$ ,  $No$ ,... dando por sus relaciones las relaciones encontradas de masas atómicas  $h$ ,  $c$ ,  $o$ , ... Esto es lo que aporta la hipótesis de Avogadro.

Una verificación sin la cual se pudo sin duda haber rechazado esta hipótesis se debe encontrar así, y que se encontró en efecto, para cada "familia" de elementos análogos (tales los halógenos,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ) las relaciones ya impuestas por los isomorfismos y las analogías químicas

Como las masas  $H$ ,  $C$ ,  $O$ , son evidentemente proporcionales al volumen  $V$  bajo el cual comparamos los compuestos gaseosos, nosotros podemos elegir este volumen de manera que la más pequeña (que es la  $H$  del hidrógeno) sea igual a 1 gramo. Entonces la  $O$  del oxígeno será un poco inferior a 16 gramos. Se ha preferido elegir para  $V$  el valor un poco diferente, ( $22,412 \text{ cm}^3$  en las condiciones "normales", temperatura del hielo fundiendo y presión equilibrando una columna de mercurio vertical de 76 cm en París) que da exactamente 16 gramos para  $O$ , para el cual las masas proporcionales de Gay-Lussac devienen en gramos:

$$H=1,0078; He = 4, C= 12, N = 1401, O = 16 , etc$$

Estas masas han sido llamadas átomo-gramo de los elementos, y los números que las miden se llaman (impropiamente) pesos atómicos.

En fin, las masas de los diversos cuerpos puros que llenan en las condiciones precisadas los diversos recipientes se les llaman moléculas gramos de estos cuerpos. Esto es decir:

*Las moléculas gramos de las diversas especies químicas son las masas de estos cuerpos, que en el estado gaseoso (a la misma temperatura y presión) ocupan volúmenes iguales, donde el valor común está fijado por las condiciones de aquellas de estas masas que contienen 32 gramos de oxígeno.*

Más brevemente y sin explicación:

La molécula gramo de una especie química es la masa de este cuerpo que en el estado gaseoso ocupa el mismo volumen que 32 gramos de oxígeno a la misma temperatura y presión

En la hipótesis de Avogadro, todas estas moléculas gramo están formadas por el mismo número de moléculas. Este número se llama número de Avogadro. La masa de una molécula es el cociente de la molécula gramo correspondiente por el número de Avogadro, como el de un átomo es el cociente por el mismo número, del átomo gramo correspondiente. Por ejemplo, la masa de la molécula de agua es, en gramos  $18/N$ , el de un átomo de oxígeno es  $16/N$ , y así de seguido. Las masas absolutas de todas las moléculas y de todos los átomos serán conocidos a partir de que se conozca una o a partir de que se determine el número de Avogadro.

Siempre en la hipótesis de Avogadro las fórmulas químicas de Gay-Lussac devienen en las fórmulas moleculares, indicando cuantos átomos de cada clase figuran en cada molécula. Por ejemplo, la molécula gramo de acetona  $C_3 H_6 O$  podrá formularse  $N(c_3 h_6 o)$  donde se pone en evidencia la composición atómica de la molécula. En particular se ve por las fórmulas  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  como una molécula se puede formar por combinación de átomos idénticos (1. Se ve que no es más lógico decir átomo de oxígeno que decir átomo de ozono) En fin, ciertas moléculas ( $Hg$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ) son monoatómicas.

**16.- Demostración de la hipótesis de Avogadro.**—Las fórmulas de Gay-Lussac que, en la hipótesis de Avogadro, dan la composición atómica de las moléculas, permiten de manera afortunada la interpretación de reacciones que, después de discusiones muy prolongadas (1840-1899) los químicos terminaron por adoptar, viendo en este suceso una justificación de la hipótesis. Se encontrará, por tanto sin duda que una demostración rápida de la hipótesis de Avogadro es deseable. A este fin he propuesto el siguiente razonamiento:

Consideremos sustancias definidas (ácidos halogenados por ejemplo donde los pesos moleculares se encuentran en las relaciones ya

determinadas por los análisis químicos o los isomorfismos de la manera que hemos explicado (10), y comparémoslos en el estado gaseoso.

Constataremos entonces, que por dos cualquiera de estas substancias, digamos para el ácido clorhídrico y el ácido yodídrico, las masas que están entre ellas en la misma relación que aquellas (conocidas) de sus masas moleculares, y que por consiguiente están formadas por números iguales de moléculas, ocupan volúmenes iguales.

Esto ya lo hemos dicho: números iguales de moléculas análogas constituyen dos masas gaseosas encerradas a la misma temperatura bajo volúmenes iguales y desarrollando la misma presión.

Pero la analogía de las moléculas no puede estar para nada en la igualdad de presión desarrollada sobre una pared por los choques moleculares. Esta impulsión de la molécula, y no su naturaleza, es lo que importa en un choque. Mirando los choques, dos hidrácidos no son más análogos entre ellos de lo que lo son por ejemplo con el oxígeno y, debemos admitir, ya que igual número de moléculas en un mismo volumen ejercen la misma presión, que el oxígeno también ejerce la misma presión, por este mismo número de moléculas en este volumen. Esta es precisamente la hipótesis de Avogadro que toma así el rango de ley.

Por otra parte, ya que a la misma temperatura números iguales de moléculas pesadas de ácido yodídrico o moléculas livianas de ácido clorhídrico determinan en el mismo volumen la misma presión, esto es, en cada segundo, los impulsos recibidos (y dados) por cada  $\text{cm}^2$  de pared son en total los mismos por las moléculas pesadas o livianas. Se tiene en cuenta que las llegadas de las moléculas a la pared están en número proporcional a su velocidad (media) esto significa que *en un gas, la energía media de translación es, a una temperatura dada, independiente de la naturaleza de las moléculas y la misma para todas.*

Brevemente, yo veo aquí una prueba, (la más simple, según creo) de la hipótesis de Avogadro y de la igualdad de energías medias de translación de las moléculas presentes en una masa gaseosa (sustancia definida o mixta) "en equilibrio" a una temperatura dada. De la misma manera vemos que la suma de las energías de translación de las moléculas contenidas en volúmenes iguales es, a la misma temperatura y bajo la misma presión, la misma para todos los gases.

## Las soluciones

**17.- Ley de Raoult.**— Las leyes de Gay.Lussac y de Avogadro no bastan siempre para fijar la fórmula de una especie química. Ellas son afortunadamente completadas por el estudio experimental de las soluciones realizadas.

Estos son los cuerpos no volátiles que puede ser difícil de encontrar la fórmula.

Ahora bien, se sabe precisamente desde hace mucho tiempo que cuando ese cuerpo está disuelto en un líquido, la temperatura de congelación es más baja, la presión de vapor más débil y la temperatura de ebullición más elevada de la solución que del solvente puro. Tal es así que el agua de mar congela a  $-2^{\circ}$  y hierve a presión normal a  $100,6^{\circ}$ .

Pero, poniéndose a estudiar las soluciones salinas en agua no se habían precisado estas reglas cualitativas. En experimentos sobre soluciones de cuerpos no volátiles que, a la inversa de las soluciones salinas, no conducen notablemente la electricidad, Raoult estableció las siguientes leyes (1884):

1°.- *Para cada materia disuelta, la influencia es proporcional a la concentración* (Ley enunciada antes que Raoult por Wülnher y Blagden, pero para electrólitos para los cuales es inexacta. El descenso de la temperatura de congelación es 5 veces más grande para el agua azucarada que contiene 100 gramos de azúcar por litro que para la que contiene 20 gramos.

2°.- Dos substancias cualquiera ejercen la misma influencia a concentración molecular igual:- Dos soluciones (en el mismo solvente) que contienen en volúmenes iguales, iguales cantidades de moléculas gramo disueltas, tienen la misma temperatura de congelación, la misma presión de vapor y la misma temperatura de ebullición.

3°.- *El descenso relativo de la presión es igual al cociente del número de moléculas disueltas por el número de moléculas disolventes*, Si se ha disuelto, en  $\mathfrak{X}$  moléculas gramo de un solvente que tenía la presión de vapor  $p$ ,  $n$  moléculas gramo (cualquiera), obteniendo así una solución de presión  $p'$ , el descenso relativo  $(p - p') \div p$  de la presión es igual a  $n/\mathfrak{X}$ : disolviendo una molécula gramo cualquiera en 100 moléculas gramo de solvente se desciende la presión de vapor el centésimo de su valor. (Las variaciones de las temperaturas de ebullición y de congelación se calculan a partir de la variación de presión, por un razonamiento de termodinámica que aquí es suficiente con conocer su existencia)

Se entiende que la solución debe ser diluida, es decir que la concentración molecular debe ser comparable a aquellas para las cuales los gases verifican la ley de Mariotte (digamos, inferior a una molécula gramo por litro)

Es razonable pensar que estas leyes se aplican a los cuerpos cuyas fórmulas moleculares no conocemos aún como así en aquellos cuyas fórmulas conocemos. Si por tanto una masa  $m$  de un cuerpo no volátil de fórmula desconocida produce por ejemplo sobre la temperatura de ebullición una variación 3 veces más débil de lo que hará cualquiera de las moléculas gramo ya conocidas disueltas en el mismo volumen esto significa que la molécula gramo desconocida es igual a  $3m$ . Por esto se acrecienta mucho nuestro conocimiento de las fórmulas moleculares.

**18.- Analogía de los gases y de las soluciones diluidas. Presión osmótica.**—Las leyes de Raoult, claras y precisas son sólo leyes empíricas. Van't Hoff les dio una significación profunda en las relaciones con las leyes del estado gaseoso que supo extender a las soluciones diluidas.

La existencia de leyes comunes a todas las sustancias diluidas, gaseosas o disueltas le fue sugerido por los trabajos de diversos botánicos sobre la ósmosis. Toda célula viviente está envuelta por una membrana que deja pasar el agua, pero detiene la difusión de ciertas sustancias disueltas. la célula gana o pierde el agua según la concentración del medio acuoso donde ella está inmersa. (de Vries), esto hace forzosamente aumentar o disminuir la presión en el interior de las células (las flores se enderezan si su tallo se sumerge en el agua pura, ellas se marchitan si esta agua está salada o azucarada.)

Pfeffer logró fabricar células artificiales indeformables cercando con una membrana de ferrocianuro de cobre que posee estas propiedades. Vasos de pilas, en porcelana porosa impregnados en precipitados membranosos de ferrocianuro de cobre. El vaso embebido en agua, lleno de una solución de sulfato de cobre, se lo sumerge en una solución de ferrocianuro de potasio. La membrana de precipitación se forma en el tejido esponjoso de la porcelana, donde ella no se puede desplazar. Se lava el vaso, se llena de agua azucarada, se lo cierra por mastic fuerte.. Cuando una de estas células, provista de un manómetro y llena de agua azucarada, se la sumerge en agua pura, la presión interior se eleva progresivamente, pues entra el agua. Por otra parte se observa que no pasa el azúcar: la membrana de ferrocianuro se dice semipermeable. El exceso de la presión interior sobre la presión exterior tiene un valor límite, *proporcional a la concentración* para cada temperatura, que aumenta cuando la temperatura se eleva y que vuelve a ser la misma ( la célula pierde agua ) cuando la temperatura vuelve a su primer valor. Esta diferencia límite alcanzada cuando llega al equilibrio, es la presión osmótica del azúcar en solución en solución (orden de magnitud : 4 atmósferas a la temperatura ordinaria para una solución de azúcar de 6 p. 100) contra la pared semipermeable.

Si por tanto al fondo de un cuerpo de bomba se lleva agua azucarada y arriba agua pura, separada de la solución por un pistón semipermeable, se podrá rechazar o detener el azúcar en el seno del agua según que se cargue sobre el pistón con una fuerza superior o inferior a aquella que equilibra justo a la presión osmótica. Además, como esta presión, proporcional a la concentración, está en razón inversa al volumen ocupado por el azúcar, no será necesario considerar el trabajo de compresión si se realiza sobre un gas o una materia disuelta.

Van't Hoff, que supo presentar bajo este aspecto las experiencias de Pfefer, tuvo así la intuición que :

*Toda sustancia disuelta ejerce, sobre una pared que la detiene dejando pasar al solvente, una presión osmótica igual a la presión que será desarrollada en el mismo volumen por una materia gaseosa conteniendo el mismo número de moléculas gramo.*

Esto viene a generalizar la ley de Avogadro según la proposición siguiente (ley de Van't Hoff):

*En el estado gaseoso o disuelto, un mismo número de moléculas cualquiera, encerradas en el mismo volumen, a la misma temperatura ejercen la misma presión sobre las paredes que las contienen.*

El enunciado de Van't Hoff, aplicado al azúcar, da a 1 p. 100, exactamente las presiones osmóticas medidas por Pfeffer. Esta confirmación sorprendente podría ser accidental. Pero Van't Hoff sacó todas las dudas mostrando que su enunciado resulta de diversas leyes ya conocidas. *En particular, si las leyes de Raoult son exactas, la ley de Van't Hoff es exacta (y recíprocamente.)*

Esto es lo que se ve más fácilmente por un razonamiento (posterior) de Arrhenius:

Sea, en un lugar donde la intensidad de la gravedad es  $g$ , en un recinto vacío de aire, una columna vertical de solución nivelando el solvente puro por un fondo semipermeable (fig. 1). La solución contiene  $n$  moléculas gramo del cuerpo disuelto, no volátil para  $\mathfrak{X}$  de solvente. El equilibrio se supone realizado, para una diferencia  $h$  de los dos niveles. Sea  $d$  la densidad (media) del vapor,  $D$  aquella mucho más grande del solvente (casi igual a la de la solución). Sean  $p'$  y  $p$  las presiones de vapor al contacto de la solución y del solvente. Ahora, por definición de la presión osmótica  $P$ , la presión en el fondo de la solución es  $(p+P)$ . La teoría fundamental de la hidrostática, aplicada para la solución y el vapor dan ahora

$$\begin{aligned} p - p' &= g \cdot h \cdot d \\ y \quad p + P &= p' + g \cdot h \cdot D \end{aligned}$$

sea sensiblemente, eliminando  $g \cdot h$

$$P = (p - p') D/d = (p - p')/p \cdot p/d \cdot D$$

esto es decir, de acuerdo a una ley de Raoult anteriormente enunciada,

$$P = (n \cdot p / \mathfrak{X} \cdot d) D$$

sea  $v$  el volumen, en el estado gaseoso bajo la presión  $p$ , de una molécula gramo del solvente (de suerte que  $p/d$  es igual a  $p \cdot v / M$ ); observamos además que

$\mathfrak{X} \cdot M / n \cdot D$ , es el volumen  $V$  que ocupa en la solución una molécula gramo del cuerpo disuelto. Queda ahora :

$$P \cdot V = p \cdot v$$

esta es precisamente la ley de Van't Hoff

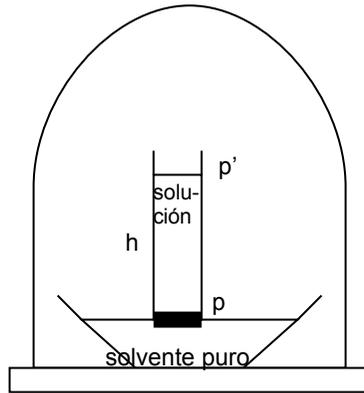


Fig. 1

**19.- Ley de Dulong y Petit.**—Hemos obtenido ahora, por los isomorfismos y analogías químicas, y por la ley de Avogadro (que se extiende a soluciones no conductoras), casi aproximadamente todos los pesos atómicos. Si alguna incertidumbre subsiste aún para un pequeño número de metales que no manifiestan analogías bien netas con los cuerpos de pesos atómicos ya conocidos, se la superará con la aplicación de una regla debida a Dulong y Petit.

Siguiendo esta regla, cuando se multiplica el calor específico de un cuerpo simple, en el estado sólido, por el peso atómico de este cuerpo se obtiene siempre un poco aproximado el mismo número, poco alejado del valor 6. Significa lo mismo y es más expresivo decir que:

*En el estado sólido, se necesita aproximadamente la misma cantidad de calor, 6 calorías, para elevar en 1° la temperatura de un átomo gramo de un cuerpo cualquiera.*

Si, entonces se titubea sobre el valor de un peso atómico, pongamos por ejemplo del oro, será suficiente observar que el calor específico del oro es 0.03 para pensar que su peso atómico debe ser vecino a 200. Se fijará entonces con precisión por el análisis químico de los compuestos del oro : el cloruro de oro, por ejemplo, contiene 65,7 gramos de oro por 35,5 de cloro, el peso atómico del oro es entonces un múltiplo o submúltiplo simple de 65,7. Si es cercano a 200, será entonces igual a 197, que es el triple de 65,7.

Una tal determinación, fundada sobre una regla empírica, no puede ser mirada como teniendo el valor de aquellas que se fundan sobre

los isomorfismos y la hipótesis de Avogadro. Esta reserva es por otra parte más necesaria ya que ciertos elementos (boro, carbono, silicio) no cumplen la regla de Dulong y Petit, al menos a la temperatura ordinaria. (La capacidad calorífica del átomo gramo es entonces en lugar de 6, para el silicio, 4,5; para el boro, 3; y 2 para el carbono.). El número de estas excepciones y la importancia de las desviaciones van en crecimiento cuando la temperatura desciende el calor específico concluye por tender hacia otros valores, no importa que elemento (Nernst) de suerte que la regla es groseramente falsa a bajas temperaturas (por ejemplo para el diamante debajo de  $-240^{\circ}$ , el calor atómico es inferior a 0,01).

Por tanto si no se puede atribuir al azar las coincidencias tan numerosas señaladas por Dulong y Petit se debe solamente modificar su enunciado dándole, yo pienso, la forma siguiente :

*La cantidad de calor necesaria para elevar  $1^{\circ}$  a volumen constante<sup>2</sup>, la temperatura de una masa sólida, prácticamente nula a muy bajas temperaturas, aumenta cuando la temperatura se eleva y termina por devenir casi constante. Ella es entonces de alrededor de 6 calorías por átomo gramo de no importa que clase esté presente en la masa sólida.*

Este límite se alcanza más rápidamente para los elementos de pesos atómicos elevados : por ejemplo es cercano para el plomo (Pb = 207) a temperaturas de  $-200^{\circ}$  y no lo es para el carbono (C = 12) por debajo de los  $900^{\circ}$ .

Yo insisto en que los cuerpos compuestos verifican la ley. Este es el caso, a la temperatura ordinaria para los fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, sulfuros de diversos metales pero no aún para los compuestos oxigenados. Un trozo de cuarzo de 60 gramos formado por un átomo gramo de silicio y 2 de oxígeno, 3 en total, absorbe solamente 10 calorías por grado. Pero por sobre los  $400^{\circ}$ , este mismo trozo absorbe uniformemente 18 calorías por grado, lo que es precisamente 6 calorías por átomo gramo.

La teoría cinética ha podido dar una explicación aproximada de la ley de Dulong y Petit.

**20.- Ley de Prout.**—Ahora, en fin, tenemos la lista completa de pesos atómicos que consideraré conocida (la lista figura al final del volumen)

Una mirada a esta lista es suficiente para ver la gran proporción de pesos atómicos prácticamente enteros, es decir poco diferentes de múltiplos del hidrógeno,

Esto aporta una seria presunción en favor de una hipótesis formulada a principios del pasado siglo por el médico inglés Prout, según la cual todo átomo resultará de una combinación muy íntima de átomos de hidrógeno, considerados como materia primordial. Las pequeñas desviaciones de masa indiscutibles se explican (Langevin) si, como lo

exige la relatividad restringida (Einstein), la energía  $W$  liberada por esta combinación posee la masa  $W/c^2$  (unidades C.G.S.),  $c$  designa la velocidad de la luz.

Una tal variación de masa, imponderable en nuestras reacciones químicas, se vuelve notable si  $W$  es muy grande. De hecho, la pérdida de 3 centigramos que, si la hipótesis de Prout es exacta, se producirá de la unión de 4 átomos de hidrógeno en un átomo de helio, bastará, como yo ya he hecho observar (1919) para mantener la radiación del sol a valores actuales durante 100 mil millones de años.

Pero hay pesos atómicos francamente diferentes de un número entero. Tal el cloro, de peso atómico 35,456 (Stas) Veremos que la explicación, aquí es diferente, pues, el cloro es realmente una mezcla de 2 cloros 35 y 37, verificando por separado la hipótesis de Prout, y prácticamente inseparables. De suerte que esta hipótesis de Prout, después de suertes diversas, se presenta como probablemente justificada.

## Estructura de las moléculas

**21.- Las sustituciones.**—La notación atómica se justifica particularmente, lo hemos dicho, por su aptitud a la representación o a la previsión de las representaciones. La noción de sustitución química (Dumas, 1835), tan importante en química orgánica, es en particular, directamente sugerida por esta notación.

Sea el metano, de fórmula molecular  $\text{CH}_4$  mezclado con el cloro y expuesta a la luz la mezcla así obtenida. Esta mezcla se altera, y rápidamente otra de ácido clorhídrico admitirá por componentes (1. Que se puede separar por fraccionamiento, o simplemente caracterizar en la mezcla) los cuatro cuerpos que tienen por fórmula  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (cloruro de metilo,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (metano diclorado),  $\text{CHCl}_3$  (cloroformo),  $\text{CCl}_4$  (tetracloruro de carbono).

Se pasa de una de estas fórmulas a la siguiente reemplazando en la escritura un H por un Cl. y es imposible no preguntarse si la reacción química correspondiente no consiste solamente en la sustitución por un átomo de cloro por uno de hidrógeno, sin modificación de la estructura molecular. Por natural que sea esta hipótesis es no obstante una hipótesis, porque un desorden se puede producir en la situación y en la forma de unión de los átomos cuando el grupo pierde un átomo de hidrógeno y gana un átomo de cloro.

**22.- Un ensayo para determinar los pesos atómicos por vía puramente química.**—Algunos químicos han pretendido determinar las relaciones de los pesos de los átomos por la consideración de las sustituciones sin hacer uso de las leyes de los gases y de la hipótesis de Avogadro.

Si por ejemplo, se estima que, aún en la ignorancia de las fórmulas moleculares (y esta es toda la cuestión), tendrá fundamento mirar como probable que el hidrógeno del metano se puede reemplazar por cuartos, se pensará que la molécula del metano contiene probablemente 4 átomos de hidrógeno. O, esta molécula como toda masa de metano (según el análisis ponderal) pesa 4 veces el peso del átomo de hidrógeno que contiene; la molécula de metano tiene 16 veces el peso del átomo de hidrógeno. Se encontrará con el mismo grado de probabilidad por los procedimientos parecidos, que la molécula de benceno contiene 6 átomos de hidrógeno y pesa 78 veces más que el átomo de hidrógeno. Las masas moleculares del metano y del benceno están entonces en relación de 16 a 78. Por otra parte (aún para toda masa de metano) el carbono de la molécula de metano pesa tres veces más que el hidrógeno que ella contiene, por ello, 12 veces más que el átomo de hidrógeno, y este carbono está probablemente hecho de un solo átomo, porque cada cuerpo, así estudiado por "substitución", no da una relación más simple entre el carbono contenido en esa molécula y el átomo de hidrógeno. El carbono de la molécula de benceno, que pesa 12 veces tanto como 6 átomos de hidrógeno, es decir 72 veces el peso del átomo de hidrógeno es entonces hecha de 6 átomos.

Tenemos así, por vía química, la relación 1/12 de las masas atómicas de hidrógeno y de carbono, con las fórmulas moleculares  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$  del metano y del benceno, y la relación 16/78 entre las masas de sus moléculas.

A pesar del interés que presentan tales razonamientos (Lespieau, Simon) los cuales conociendo ya los pesos atómicos, buscaron determinar ciertas fórmulas de cuerpos al estado de vapor o soluciones aberrantes (ácido acético), yo creo decididamente, con G. Urbain, que ellos están imposibilitados de dar la lista de los pesos atómicos.

En primer lugar no existe el caso donde ellas sean realmente útiles para obtener estos pesos atómicos, todos ya determinados por los medios que ya hemos resumido. Y además yo no veo como pueden forzar las convicciones. Evidentemente si se acuerda sin tomar cuidado, como probado por la experiencia, que el hidrógeno del metano puede ser reemplazado por cuartos, todo el resto viene después. ¿Pero esta palabra "reemplazado" que sugiere inmediatamente por su aspecto las fórmulas moleculares *supuestamente conocidas*, serán sugeridas por las solas reacciones químicas y por el examen sin ideas preconcebidas de los productos de estas reacciones?

Es un error, en efecto, por ejemplo, que los productos de la acción progresiva del cloro sobre el metano se parecen tan estrechamente como se parecen por ejemplo los diversos alumbres, o los cloruros, bromuros y yoduros de un mismo metal. En estos casos, la analogía es tan sorprendente que la idea de substitución se impone (aunque de hecho la palabra no deba ser empleada en estos casos) y a

dado como nosotros hemos visto anteriormente a toda otra información, una indicación preciosa sobre los pesos atómicos.

Al contrario, es dudoso que los químicos realmente ignorantes de la fórmula molecular del metano reconozcan entre el metano y el cloruro de metilo analogías tan grandes como para imponer la convicción de una estructura molecular idéntica. Ellos podrían muy bien haber puesto ( y esta no es más que una de las hipótesis posible), tomando 6 y 1 como pesos atómicos del carbono y del hidrógeno, y admitir que las fórmulas de los dos cuerpos en cuestión son  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ , haciendo así del cloruro de metilo un compuesto de adición. ¿Es necesario recordar que precisamente durante medio siglo, la mayoría de los químicos, todos sabiendo perfectamente que el potasio toma la mitad solamente del hidrógeno del agua que él ataca, dan al agua la fórmula HO y a la potasa la fórmula KOHO, viendo en este cuerpo un compuesto de adición en tanto que nosotros vemos un compuesto de sustitución, de fórmula KOH ya que damos al agua la fórmula  $\text{H}_2\text{O}$  ?

Brevemente, una teoría puramente química que bastará para determinar los pesos atómicos y las fórmulas moleculares no está aún dada y, me parece dudoso que, a partir de los hechos actualmente conocidos se pueda formular una que en realidad no suponga el conocimiento previo de los pesos atómicos y de al menos aquellas formulas moleculares fundamentales tales como la del agua, por ejemplo.

### **23.- Dislocación mínima de las moléculas reaccionantes. Valencia.—**

Como hemos dicho, las sustituciones sugeridas por el examen de las fórmulas moleculares permiten prever e interpretar un número inmenso de reacciones que, contribuyen, no obstante, a nuevas hipótesis que precisan y desarrollan la noción de sustitución.

Cuando decimos que el metano  $\text{CH}_4$  y el cloruro de metilo  $\text{CH}_3\text{Cl}$  tienen la misma estructura molecular, suponemos que el grupo  $\text{CH}_3$  no está modificado por la cloración y que está unido al átomo de cloro como está unido al átomo de H. Esto es un postulado introducido por Dumas desde 1835 y es constantemente empleado en química : continuamente, sin discutir (no siempre expresado claramente) como si la molécula reaccionante soportara el más débil desorden interior compatible con la reacción. Se dirá por ejemplo que el grupo  $\text{CH}_3$  del cloruro de metilo, existe en la molécula  $\text{CH}_4$  O del alcohol metílico (que por ello se escribirá  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) porque la acción del ácido clorhídrico, HCl sobre este alcohol da (además de agua) este cloruro de metilo  $\text{CH}_3\text{Cl}$  que ya conocemos.

Así cuando se desarma un aparato formado de piezas que se ensamblan con tornillos o con ganchos, se puede separar, dejando intacta, toda una parte importante, pues eventualmente al ajustar usando los mismos ganchos se puede unir en un segundo aparato. Esta imagen grosera hace comprender como se puede realizar la substitución no solamente de átomo a átomo y si también de un grupo de átomos a un grupo de átomos y el género mismo de uniones que hacen intervenir se

muestra bastante bien en correspondencia con las ideas que se tienen sobre la combinación química.

No hemos supuesto nada aún, en efecto sobre las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de una molécula. Se establecerá que cada átomo de esta molécula está ligado a cada uno de los otros por una atracción variable según su naturaleza y decreciendo rápidamente con la distancia. Pero tal hipótesis no ha conducido a ninguna previsión verificable y se encuentra con dificultades considerables. ¿Si el átomo de hidrógeno es atraído por el átomo de hidrógeno, porque la única molécula construida con dos átomos de hidrógeno es  $H_2$ , de suerte que la capacidad de combinación del hidrógeno con si mismo es agotada desde que dos átomos se han unido? Todo pasa como si cada átomo de hidrógeno saca una “mano” y jamás dos. Desde que esta “mano” toma otra mano, la capacidad de combinación del átomo está agotada: el átomo de hidrógeno se dice monovalente (o mejor univalente).

Más generalmente admitimos que los átomos de una molécula están ensamblados a la manera de ganchos, cada unión une solamente dos átomos. Naturalmente no pensamos que los átomos llevan realmente pequeños ganchos, pero las ligaduras enumeradas, o valencias, las uniones están jugando el mismo rol. Esta noción se remonta a Würtz y a Kékulé.

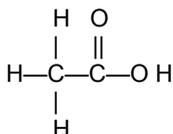
Si todos los átomos fueran univalentes, una molécula no podría jamás tener más de dos átomos: por ello, los átomos plurivalentes. Entonces nada limita a priori el número de átomos de una molécula (el número de niños que forman una ronda tomados por las manos es ilimitado) El oxígeno, por ejemplo, es por lo menos bivalente, pues, además de la molécula de  $O_2$ , sus átomos pueden formar la molécula  $O_3$  del ozono.

La imagen misma que nos hemos hecho es suficiente para sugerir que el número de valencias utilizadas por un átomo puede variar de una combinación a otra. Si un hombre con sus dos manos representa un átomo bivalente, no podemos impedir que el puede dejar una mano en uno de sus bolsillos y funcionar ahora como univalente, haciendo intervenir una valencia de naturaleza diferente, el podrá asir un objeto con sus dientes y funcionar como trivalente, esto que no impide que ordinariamente se pueda desechar esta posibilidad.

En los hechos, en general, cada átomo conserva el mismo número de valencia en los diversos compuesto donde el forma parte. Jamás hemos sido conducidos a pensar en el hidrógeno plurivalente; el cloro, el bromo y el yodo que pueden reemplazar el hidrógeno átomo por átomo son allí monovalentes. El oxígeno es generalmente bivalente como en el HOH, el nitrógeno trivalente como en el gas amoníaco  $NH_3$  o pentavalente como en la sal de amoníaco, el carbono cuadrivalente (Kékulé) como en el metano  $CH_4$ . Pero la existencia indiscutible de moléculas NO del bióxido de nitrógeno es suficiente para recordar que el oxígeno y el nitrógeno no son siempre uno bivalente y el otro trivalente y

lo mismo el oxígeno y el carbono no pueden conservar los dos en un mismo tiempo sus valencias ordinarias en el óxido de carbono CO.

**24.—Fórmulas de constitución.**—Cuando se conocen las reacciones donde se forma un compuesto, se puede, admitiendo que la dislocación ha sido llevada a un mínimo, determinar a que otro átomo se une en la molécula de este compuesto, cada unión de valencia conduce a un átomo. Una duda puede subsistir, mientras que esta “constitución” del compuesto está determinada por una sola serie de reacciones. Pero esta duda quedará debilitada si muchas reacciones diferentes sugieren la misma constitución. Representando por un trazo cada enlace de valencia, podremos así representar el compuesto por una *fórmula de constitución*, que tendrá un poder de representación inmenso para ver así las reacciones posibles. Por ejemplo, se llegará de diversas maneras a pensar que las uniones en la molécula del ácido acético están expresadas por la fórmula



que recuerda inmediatamente los roles diferentes de los átomos de hidrógeno ( tres reemplazables por el cloro y el cuarto por un metal), los átomos de oxígeno (el grupo OH esta ligado a la formación del cloruro de ácido  $\text{CH}_3 \text{COCl}$ ) y los átomos de carbono entre ellos ( la acción de una base KOH sobre un acetato  $\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{K}$ , divide la molécula en metano y carbonato)

Se encuentra a menudo en un gran número de fórmulas estructurales, un mismo *grupo funcional* ( tal como el grupo “ácido”  $-\text{CO}_2 \text{H}$  univalente) que aporta sus propiedades características a las moléculas correspondientes. (En una segunda aproximación, se debe tener en cuenta que el estado de un grupo funcional, que aporta sus propiedades energéticas y químicas, puede variar notablemente según la molécula donde está fijado, en razón de la influencia ejercida, según ciertas reglas, por los radicales vecinos. Ver P. Ramart-Lucas, en *Traité de Chimie organique de Grignard*) El conocimiento de estos grupos funcionales es una de las conquistas más importantes de la química del carbono.

Las fórmulas de constitución han tomado una importancia capital en esta química. Se conoce la facilidad con que ellas explican las diferentes propiedades entre *isómeros* (moléculas formadas de los mismos átomos unidos de maneras diferentes. Por ejemplo el etanolal,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{H.C}=\text{O}$  que posee una función aldehído y una función alcohol es un isómero del ácido acético ) y permitiendo prever el número de isómeros posibles. Pero no puedo extenderme más ampliamente sobre los servicios que ellas han rendido y me limitaré a observar que los cientos de miles de fórmulas estructurales donde la química orgánica ha tomado parte dan argumentos en favor de la notación atómica y de la existencia de grupos funcionales.

**25.—Estereoquímica.**— La constitución de la molécula una vez conocida, que se conocen las uniones de los átomos, es dable preguntarse, razonablemente cómo si esta molécula es un edificio un poco más rígido de forma definible, que configuración toman en el espacio los diversos átomos. Este nuevo problema, que parece no tener sentido (las uniones de valencia pueden funcionar como uniones flexibles, no importando la determinada configuración) ha tenido un comienzo de solución gracias a los trabajos de Pasteur, Le Bel, y Van't Hoff.

Supongamos que en una molécula de metano  $\text{CH}_4$ , se reemplazan sucesivamente los 4 átomos de hidrógeno, por grupos monovalentes  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ , todos diferentes entre ellos. Si estos 4 grupos, pueden ocupar no importa que lugar alrededor del carbono, un solo compuesto de sustitución podría ser obtenido. O si se toman dos, en realidad originan compuestos fuertemente análogos (mismo punto de fusión, igual solubilidad, igual presión de vapor, etc.) pero netamente diferentes en ciertos aspectos. Por ejemplo, sus cristales, idénticos al primer aspecto, son diferentes en realidad como son un guante de la mano derecha y un guante de la mano izquierda, que nosotros sabemos no se pueden reemplazar el uno por el otro.

Se comprende esta isomería si se admite que las cuatro uniones de valencia de un átomo de carbono están dirigidas a los cuatro vértices de un tetraedro regular, centrado en el átomo, y particularmente indeformable. Hay en efecto dos formas no superponibles de disponer en los vértices de un tal tetraedro 4 objetos diferentes y los dos ordenamientos son simétricos en relación a un espejo como un guante derecho es a un guante izquierdo. Si el tetraedro no es regular, más de dos ordenamientos dando sólidos diferentes, serán posibles (debiéndose así obtener, contrariamente a la experiencia, muchos derivados bisustituídos de la misma fórmula  $\text{CH}_2 \text{R}'\text{R}''$ )

Por todo esto, es probable que las moléculas sean comparables a cuerpos sólidos, donde la estereoquímica (de στερεος, stereos, sólido) se esfuerza por determinar la configuración. (Esto ha sido definitivamente verificado, en estos

últimos años, para diversas moléculas simples, explicando ciertos caracteres del espectro de absorción por las rotaciones u oscilaciones internas de la molécula, al punto de llegar a determinar las aristas y los ángulos del sólido molecular)

**26.—Cadenas ilimitadas de átomos.**—La hipótesis de moléculas idénticas y limitadas, elementos constitutivos de cada especie química, hipótesis sugerida por el hecho que esta especie puede reconocerse en una mezcla, se ha mostrado prodigiosamente fecunda. Pero ella no agota las posibilidades de la sutil estructura de los fluidos reales. Especialmente las soluciones “coloidales”, y particularmente los líquidos (tan importantes para nosotros) que se extraen de diversos protoplasmas, no pueden ser mezclas de un número finito de clases determinadas de moléculas idénticas.

Estos complejos y mismo los complejos de estructura indefinidamente esponjosa que forman la materia viviente, están únicamente formados por átomos ya que su descomposición en cuerpos simples es posible por el análisis químico. Y no es difícil pensar que estos átomos están unidos unos a los otros por las mismas clases de enlaces que en las moléculas,

Pero ellos están en número fijo en cada clase definida de moléculas, en tanto que probablemente se pueden unir en cadenas que no tienen necesariamente limitación. Cadenas lineales formando filamentos de una sección de un grupo funcional con una longitud cualquiera (Staudinger, etc.); o cadenas ramificadas gracias a los átomos polivalentes pudiendo devenir en micelas, tales los copos visibles de los coloides (F. Choucroun).

Un caso particular importante (F. Perrin, G. Urbain, P. Ramart, etc.) es aquel donde las propiedades límites son prácticamente alcanzadas por cada rama (y consecuentemente en la unión) más allá de un cierto número de eslabones elementales. De suerte que los complejos en suspensión, pese a las grandes diferencias de masas o de dimensiones, pueden mirarse como elementos constitutivos de una misma *especie química límite*, a la cual se podrá dar un nombre (gelatina, celulosa, almidón, etc.)

Yo no dudo de que una nueva rama de la química, importante para la biología, se puede desarrollar por extensión de la noción de molécula defin

## Los iones

**27.—Los iones. Hipótesis de Arrhenius.**—No sabemos aún a que se debe que una solución conductora, el agua salada por ejemplo, no cumpla las leyes de Raoult ( y por tanto las leyes de Van't Hoff).

Expliquemos el sentido de la desviación : la masa de agua salada que contiene 1 átomo gramo de sodio y 1 átomo gramo de cloro, en total, una molécula gramo de cloruro de sodio NaCl, se congela a más baja temperatura que una solución del mismo volumen conteniendo una molécula gramo de un cuerpo no conductor, como el azúcar. Cuando la dilución crece, la relación del descenso de congelación producidos por una molécula gramo de sal y por una molécula gramo de azúcar aumenta y tiende a 2, de suerte que, en solución muy diluida, una molécula gramo de sal tiene la misma influencia que 2 moléculas gramo de azúcar.

Esto se comprende si, en solución, el Na Cl está parcialmente disociado en dos componentes, y si esta disociación se hace completa cuando la dilución es muy grande. Se podrá así admitir que una solución muy diluida de sal marina no contiene más sal, y si, moléculas libres de sodio y de cloro. Es esto es lo que se atreve a sostener un joven hombre

de veinticinco años, Arrhenius (1887). Bien entendido que una disociación análoga se produce para cada electrolito.

Esta idea parece irracional a muchos químicos, y esto es curioso, pues, como Ostwald lo señala, ella está profundamente conforme a los conocimientos que les son familiares, y a la nomenclatura binaria empleada para las sales : que todos los cloruros disueltos  $KCl$ ,  $NH_4 Cl$ ,  $Ba Cl_2$ , etc., tienen en común ciertas reacciones, cualquiera que sea el metal asociado al cloro, ya se ha demostrado que *en estas soluciones existe una misma clase de moléculas*, que no pueden tener de común más que el radical  $Cl$  (eventualmente asociado a moléculas de agua); en los cloratos, que tienen en común otras reacciones , la molécula tendrá en común el grupo  $Cl O_3$  y así de seguido.

Sin haber hecho este análisis, los adversarios de Arrhenius se limitaron a declarar absurdo que se puedan suponer átomos de sodio libres en el agua. “Se sabe bien, dicen ellos, que el sodio puesto en contacto con el agua la descompone generando hidrógeno, de la misma manera los átomos de cloro darán inmediatamente el cloro biatómico bien conocido. ¿Y, de allí, si el cloro y el sodio coexisten en el agua salada, simplemente mezclados como dos gases, no habrá ningún medio para separar el uno del otro, por ejemplo reemplazando el agua salada por agua pura en la cual los constituyentes  $Na$  y  $Cl$  se difundirán sin duda con velocidades innegables? O este procedimiento de separación fracasa, no solamente para la sal marina (la igualdad de las velocidades puede excepcionalmente realizarse) sino para todos los electrolitos.”

Se levantan estas objeciones señalando que las soluciones salinas conducen la electricidad. Esta conductividad se explica si los átomos que se dan por disociación de una molécula de  $Na Cl$  no son los átomos neutros ya conocidos y si átomos  $Na^+$  y  $Cl^-$  cargados de electricidades contrarias. Más generalmente, las moléculas de todo electrolito (todos si la dilución es grande) están disociadas en iones (átomos o grupos de átomos) cargados eléctricamente con signos contrarios. Y, ya que los iones de una misma clase son, como se ha visto, las partes constitutivas de una especie química, ellas deben ser idénticas, de allí por tanto tener la misma carga. En particular, para el ión  $Na^+$ , esta carga es igual y contraria a la del ión  $Cl^-$ , sin lo cual el agua salada no sería en conjunto eléctricamente neutra, como lo es. Los  $N$  átomos de cloro o de  $Na$  que, neutros, forman 1 átomo gramo, constituyen, cuando están al estado de ión lo que nosotros llamamos 1 ión gramo.

En un campo eléctrico, (realizado si se introducen en agua un electrodo positivo y un electrodo negativo) los iones positivos de la solución se desplazarán hacia el electrodo negativo o cátodo, los iones negativos caminarán de la misma manera hacia el electrodo positivo o ánodo. Una doble corriente de dos substancias se desplazará en sentidos opuestos atravesando la una a la otra acompañando el pasaje de electricidad. Al contacto de los electrodos, los iones, podrán perder su carga y formarán otros cuerpos de una vez, de propiedades químicas

diferentes. Ya que un ión, de hecho, diferente por su carga del átomo o grupo de átomos correspondientes no posee las mismas propiedades químicas.

A causa entonces de esta carga, la difusión no separará las especies químicas formadas por los iones de signo contrario. Ella alcanzará, ciertamente, en general a que ciertos iones, pongamos los positivos, tomen el avance. Pero ahora, ellos cargarán positivamente la región del líquido donde ellos están en exceso y entonces esta carga atraerá los iones negativos acelerando su avance y retardando de la misma manera el avance de los iones positivos. Un perro puede ser más ágil que un hombre, pero si lo tiene enlazado, ellos no irán más rápido el uno con respecto al otro.

**28.—Primera idea de una carga elemental mínima.** – Debemos admitir que todos los iones  $\text{Cl}^-$  del agua salada tienen la misma carga, y hemos atribuido a esta carga la diferencia de las propiedades químicas entre el átomo y el ión. Tengamos, en lugar de una solución de cloruro de sodio, una solución de cloruro de potasio. Las propiedades químicas debidas a los iones cloro (precipitación por el nitrato de plata, etc.) serán las mismas. Los iones cloro del cloruro de potasio, forman como ya hemos visto, la misma especie química que la del cloruro de sodio y tendrán la misma carga. Los iones sodio y potasio tienen la misma carga de sentido contrario. Nos vemos llevados a pensar que todos los átomos o grupos univalentes de átomos ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ..., y  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$  ...) llevan, en cuanto quedan libres bajo forma de iones, la misma carga elemental  $e$ , positiva o negativa.

Los iones cloro tienen las mismas propiedades, la misma carga, en una solución de cloruro de bario  $\text{Ba Cl}_2$ . Pero, aquí, un solo ión  $\text{Ba}$  está unido al mismo tiempo con dos iones  $\text{Cl}$ ; este ión, bivalente, lleva, con el signo contrario, 2 veces la carga del ión cloro, se escribirá claramente  $\text{Ba}^{+2}$ . De la misma manera el ión  $\text{Cu}^{++}$ , proveniente del cloruro de cobre  $\text{Cu Cl}_2$ , llevará dos cargas elementales; este será aún el caso, pero con el signo del ión cloro, para el ión  $\text{SO}_4^{--}$  de los sulfatos; el ión trivalente  $\text{La}^{+++}$  llevará tres cargas elementales, después de la ionización del cloruro,  $\text{La Cl}_3$ , y así de seguido.

Cada unión de valencia quebrado por la ionización en de una molécula de electrolito corresponde así a la aparición de una carga, siempre la misma sobre cada átomo en relación con esta valencia. De la misma manera, se ve que la carga de un ión, debe ser un múltiplo exacto de esta carga elemental invariable, verdadero átomo de electricidad.

Todas estas ideas están en completo acuerdo con los conocimientos que nos da el estudio preciso de la electrólisis y que yo creo tanto más útil resumir, ya que la exposición ordinaria no me es satisfactoria.

**29.- Carga llevada por un ión gramo, valencia eléctrica.**—Cuando se colocan dos electrodos en un electrolito, se ve inmediatamente los cambios producidos en la vecindad cercana a los electrodos, en la superficie de aquellos se forman burbujas gaseosas, partes sólidas o capas líquidas que suben o descienden, según su densidad, y que van a mezclarse a regiones a las que el solo pasaje de la corriente puede que deje inalteradas.

Se evitará esta complicación modificando el trayecto de la corriente, por ejemplo de la manera que indica el esquema de la figura 2. El electrolito está dividido entre dos vasos, en cada uno de los cuales se introduce un electrodo y están unidos por un sifón conteniendo una columna líquida forzosamente atravesada por la corriente pero donde no pueden entrar las materias que suben o bajan a partir de los electrodos. Se acomoda de manera de no perder a estas materias.

Es ahora fácil asegurar que el pasaje de la corriente no altere al electrolito; es suficiente retirar el sifón después que pasa una cierta cantidad  $Q$  de electricidad (fácilmente medida por un galvanómetro) y estudiar el líquido que contiene; se le encontrará idéntico a la solución primitiva.

De la misma forma se separa en los dos compartimientos en que está el resto de la materia en experiencia. Se podrá hacer el análisis químico de cada uno de los compartimientos ( abarcando los productos formados por la electrolisis), determinando cuantos átomos gramo de cada clase se encuentran contenidos.

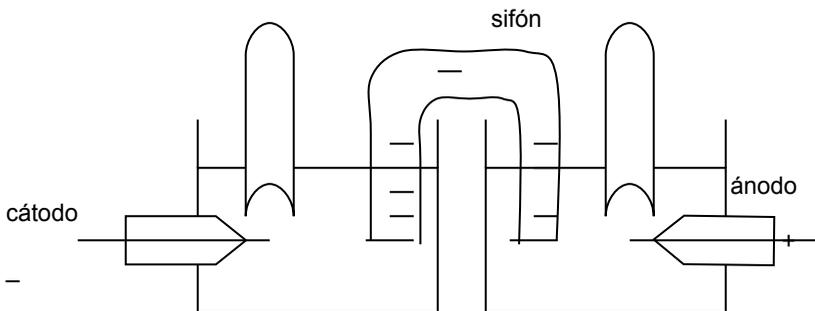
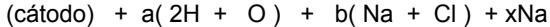


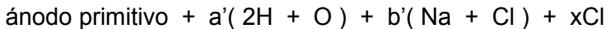
Fig. 2

Supongamos que se electroliza el agua salada. Se encontrará en el compartimiento catódico : en primer lugar de que rehacer el cátodo (si está alterado), luego (en hidrógeno, oxígeno, cloro y sodio) de lo que está hecha el agua salada y en fin un exceso de sodio , de suerte que la composición *bruta* del compartimiento catódico se podrá expresar por la fórmula :



Yo insisto en que se trata de una fórmula bruta, independiente de toda hipótesis sobre los compuestos presentes en el compartimiento. No nos vamos a perder, como se hace a menudo y sin razón, en las distinciones sobre las reacciones "primarias" o "secundarias". Nos es, por ejemplo indiferente que los 2 átomos gramos de hidrógeno dosados, se encuentren por una parte bajo la forma de hidrógeno gaseoso, y por otra parte introducido en las moléculas de agua o de soda : nos importa su número total.

Al mismo tiempo, ya que no hay pérdida de materia , la fórmula bruta del comportamiento anódico será forzosamente:



el número x de átomos gramos de cloro presentes en exceso en el compartimiento será igual al de los átomos gramo de sodio presentes en exceso en el compartimiento catódico.

Se tiene por tanto, y este es el carácter esencial del electrolito, haciendo pasar la cantidad de electricidad Q, descompuestas x moléculas gramo de sal en x átomos gramo de sodio y x átomos gramo de cloro, masas de sodio y de cloro que se encuentran en un estado de combinación que no nos interesa aquí, pero separados el uno del otro, el uno en el compartimiento catódico y el otro en el compartimiento anódico.

Esto entendido, se constata que :

*De cualquier manera que se varíen las condiciones de esta experiencia (dilución, temperatura, naturaleza de los electrodos, intensidad de corriente, etc.) el pasaje de la misma cantidad de electricidad descompone siempre el mismo número de moléculas gramo.*

En recuerdo del gran Faraday, que fue el primero que comprendió esta proporcionalidad rigurosa, se llama con frecuencia faraday la cantidad F de electricidad (igual a 96.550 culombios) cuyo pasaje acompaña la descomposición de 1 molécula gramo de sal marina.

Así, mientras que la corriente pasa, el sodio y el cloro se mueven forzosamente en sentido inverso en la columna media del electrolito inalterado de manera de pasar a una relación progresivamente creciente del sodio en el comportamiento catódico y del cloro en el comportamiento anódico. Es esto lo que comprendemos muy bien en la hipótesis de los iones, de hecho que los iones sodio son positivos y los iones cloro son negativos.

Se ve fácilmente entonces que la carga llevada por un ión gramo es precisamente el faraday . Sea en efecto F' esta carga, supuesta diferente de F. Hagamos atravesar el electrolito por un faraday, si una

sección mediana ve pasar a través del cátodo un exceso de  $m$  átomos gramo de sodio ( llevando con él  $mF'$  faradios positivos ), forzosamente se verá pasar a través del ánodo un exceso de  $(1-m)$  átomos gramo de cloro (llevando con él  $(1-m)F'$  faraday negativos ) de manera que se produce en el compartimiento catódico un exceso de  $(m-1+m)$  átomos gramo de sodio. El faraday que pasó es entonces igual a  $(m+1-m)F'$  es decir a la carga  $F'$  llevada por 1 ión gramo de sodio o de cloro.

Si en lugar de electrolizar cloruro de sodio, electrolizamos cloruro de potasio  $KCl$ , encontraremos, por los experimentos todos semejantes, que es aún el paso de un faraday que descompone una molécula gramo. Como hemos mostrado por razones químicas, el ión gramo de cloro lleva entonces la misma carga en el cloruro de potasio o en el cloruro de sodio. Y por lo mismo verificaremos que todo ión gramo monovalente lleva 1 faraday, positivo o negativo. Esto es en particular el caso del ión hidrógeno  $H^+$ , característico de los ácidos y, del ión oxidrilo  $HO^-$  característico de las bases.

Verificaremos de la misma manera que necesitan pasar 2 faraday para descomponer 1 molécula gramo de cloruro de bario  $BaCl_2$  y que así el ión  $Ba^{++}$  lleva 2 cargas elementales y el ión cloro, lo mismo. Verificaremos que el pasaje de 2 faraday descompone 1 molécula gramo de  $CuSO_4$  (llevando en exceso en el compartimiento anódico un grupo de átomos gramo  $SO_4$ ) de suerte que  $SO_4^{--}$  y  $Cu^{++}$  llevan igualmente 2 veces la carga de  $Cl^-$  o  $Na^+$ . Y así de seguido.

Brevemente, todos los iones monovalentes llevan junto al signo, la misma carga elemental  $e$ , igual al cociente  $F/N$  del faraday por el número de Avogadro, según la ecuación:

$$F = N.e$$

y todo ión polivalente lleva esta carga un número entero de veces, igual al número de sus valencias.

Esta carga elemental, donde un submúltiplo no parece realizable, tiene el carácter esencial de un átomo, como observó Helmholtz (1880). *Este es el átomo de electricidad.* Será conocido en valor absoluto si se logra conocer  $N$ .

No es inútil señalar la enormidad de las cargas transportadas por los iones. Se ve, en efecto, por aplicación de la ley de Coulomb, que si se pueden hacer dos esferas conteniendo cada una 1 átomo microgramo de iones monovalentes, y se ponen estas masas minúsculas a 1 centímetro de distancia ellas se rechazarán o atraerán (según sus signos) con una fuerza igual a 100 mil millones de toneladas. Esto es suficiente para comprender que no se puede separar los unos de los otros en masa notable, sea por difusión espontánea, sea de toda otra manera, los iones de signos contrarios presentes en el agua salada.

**30.—Movilidad de los iones.**-- Sea  $\alpha$  el grado de disociación de un electrolito binario para una cierta dilución ( $\alpha$  iones gramo de cada signo se

encuentran presentes en el volumen  $\phi$  donde se ha disuelto una molécula gramo de electrolito) Se llama conductividad molecular del electrolito disuelto a la conductividad  $C$  (definida para que la ley de Ohm se verifique) de un trozo cilíndrico de solución, de 1 cm de longitud y volumen  $\phi$  tomado perpendicular a las bases. Para un campo  $E$ , la intensidad de la corriente (son los valores absolutos de las cantidades de electricidad que pasan en sentido inverso por segundo a través de una de las bases) es  $\alpha n F (u + v)$  ( $n$  es la valencia electrolítica,  $F$  el faraday,  $u$  y  $v$  las velocidades impuestas por el campo a los iones en relación a las paredes). La conductividad  $C$  es entonces (ley de Ohm) :

$$\alpha.n.F (u / E + v / E), \text{ o } \alpha.n.F.(U+V)$$

$U$  y  $V$  designan las movilidades de los iones ( las cuales dependen probablemente de la dilución)

Kohlrausch ha probado que esta conductividad crece con la dilución  $y$ , tiende a un límite, prácticamente alcanzado por los electrolitos "fuertes" (tales como los halogenuros alcalinos) cuando el volumen  $\phi$  donde se ha disuelto una molécula gramo pasa una centena de litros. Esto significa que el grado de disociación alcanza su valor límite (disociación completa) y que la suma  $(U + V)$  de las movilidades también alcanza un valor límite (correspondiente al frotamiento de los iones en el agua pura) desde entonces conocido.

Sobre un tablero donde los aniones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3 \text{CO}_2^-$ , etc., son las cabezas de las líneas, y donde los cationes  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc., son las cabezas de las columnas, colocando en cada caso correspondiente a un electrolito fuerte ( tal como  $\text{KCl}$ ) el valor conocido de la suma de las movilidades límites de sus iones. Podemos ahora completar los otros casos. En efecto, para dos casos de la misma columna pertenecientes a dos líneas fijadas (digamos aquellas de  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) la diferencia  $V_{\text{OH}} - V_{\text{Cl}}$  es forzosamente constante: esto que damos como ejemplo, a partir del caso dado corresponde al  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ , la suma a inscribir en el caso correspondiente al electrolito débil  $\text{NH}_4 \text{OH}$  (como es poco disociado aún a grandes diluciones su conductividad límite no es medible); y esto que permite entonces calcular el grado de disociación de este electrolito débil para grandes diluciones (grado que no llega apenas a 0,5 para diluciones superiores a 20.000 litros)

Se puede ahora obtener (Hittorf) las movilidades individuales de los iones. Se conoce en efecto, que el análisis del compartimento, digamos, catódico da por el enriquecimiento en aniones y el empobrecimiento en cationes, a partir de la iniciación de la electrólisis, la relación  $V/U$  de las movilidades donde tenemos la suma  $(V + U)$ . En el agua, a la temperatura ordinaria, las diversas movilidades son del orden de algunos micrones / segundo en un campo de 1 volt / cm.

## te superior de las magnitudes moleculares

**31.—Divisibilidad de la materia.**—He resumido los hechos y las leyes que han sido explicadas por la hipótesis de una estructura atómica de la materia y de la electricidad y que han dado las relaciones de pesos de los átomos, suponiendo su existencia, cuando no había ninguna idea sobre las magnitudes absolutas de estos elementos.

Las observaciones banales, a nuestra escala, su asignación de los límites superiores ya bien pequeños. Por ejemplo el batido del oro preparando láminas de oro cuyo espesor no es más que un décimo de 1 milímetro de milímetro o, más brevemente el décimo de un micrón. El oro de estas laminillas vistas por transparencia parece aún continuo, si se pretende ir más lejos esto no es posible, no porque el oro deja de ser homogéneo sino porque se hace difícil manipular las hojas más delgadas. Si existen los átomos de oro su diámetro es entonces bien inferior a 1 décimo de micrón y su masa bien inferior a la masa del oro que tiene un cubo de este diámetro, es decir un cien mil millonésimo de miligramo ( $10^{-14}$  gramos). La masa del átomo del hidrógeno, alrededor de 200 veces más pequeña no pesa entonces la mitad de  $10^{-16}$  gramos y el número de Avogadro es superior a  $2 \cdot 10^{16}$ .

El microscopio permite ir mucho más lejos por la observación de sustancias muy fluorescentes. Una solución de fluoresceína al millonésimo iluminada en ángulo recto al microscopio por un haz muy delgado de luz muy intensa (dispositivo del ultramicroscopio) manifiesta aún una fluorescencia verde uniforme en los volúmenes del orden del micrón cúbico. La gran molécula de fluoresceína que es (propiedades químicas y ley de Raoult) 300 veces más pesada que el átomo de hidrógeno, por ello de una masa inferior al millonésimo de la masa de agua que ocupa un micrón cúbico y esto muestra que el átomo de hidrógeno pesa notablemente menos que millonésimo de billonésimo de miligramo. Es decir menos que  $10^{-21}$  gramos. El número de Avogadro N es entonces superior a  $10^{21}$ : hay más de mil millones de billones de moléculas en una molécula gramo.

Si el átomo de hidrógeno pesa menos que  $10^{-21}$  gramos, la molécula de agua, 18 veces más pesada pesa menos que  $2 \cdot 10^{-20}$  gramos. Su volumen es entonces inferior a  $2 \cdot 10^{-20}$  centímetros cúbicos (1 centímetro cúbico de agua pesa un gramo) y su diámetro inferior a la raíz cúbica de  $2 \cdot 10^{-20}$ , es decir inferior a 2,7 milimicrones ( $2,7 \cdot 10^{-7}$  cm). Pero hasta aquí no damos más que el límite superior de las magnitudes moleculares.

**32.- Soluciones superficiales.**—Muchos físicos han creído poder alcanzar estas magnitudes por la observación de velos tenues de materias grasas que se extienden sobre el agua disminuyendo su tensión superficial, con objeto de calmar la violencia de las tempestades.

Se sabe, y todo el mundo puede verificarlo que pequeños fragmentos de alcanfor echados sobre el agua limpia . (Un medio simple de limpieza eficaz es llenar de agua a ras del borde una cubeta rectangular y limpiar de un borde a otro la superficie con una banda de papel que se mantendrá apoyada, sin intersticios, sobre dos bordes opuestos.) se ponen a correr en todo sentido por la superficie. (Un velo superficial emana de cada trozo de alcanfor, pero su densidad disminuye y tiende a cero cuando su radio crece, porque sin cesar se evapora y se disuelve en profundidad, donde se renueva continuamente, con tracción de la parcela del lado de la cara cristalina donde la disolución superficial se hace menos rápida. A. Marcelin) Esta agitación cesa bruscamente si se toca esta superficie con un objeto graso. Lord Rayleigh midió el peso mínimo de aceite que, depositado sobre una cubeta de superficie conocida, era suficiente para detener la agitación sobre toda la superficie. Este peso es tan pequeño que el espesor del aceite (supuesto de la misma densidad que en el estado líquido) no pasa los 2 milésimos de micrón. Por otra parte la disminución de la tensión superficial aún más notable para las más pequeñas adiciones de aceite, se vuelve prácticamente nula para un espesor (calculado por el mismo) del orden del milimicrón. Sin otra prueba, lord Rayleigh pensó que estas dos capas grasas son los tapices hechos de moléculas de aceite yuxtapuestos, y entonces el espesor es respectivamente 2 veces y una vez el diámetro molecular.

Por una técnica más simple, Devaux obtuvo estos resultados : dejando caer sobre el agua una gota de una solución titulada de aceite o ácido oleico en bencina ( la cual se evapora inmediatamente)el hace un velo demostrando su presencia con talco en polvo. Esparce por un tamiz sobre el agua pura el polvo soplando, y se reúne en una extremidad de la cubeta. Pero si después se deposita materia grasa y después de haber espolvoreado , se sopla lo mismo, el talco queda aprisionado en el interior de un área bien delimitada, contra el borde en el cual se reunieron, volviéndolos visibles con nuevos granos de talco volcados en el exterior de este aire y arrojados a su alrededor por el soplo. Se puede medir, digamos al centésimo aproximadamente, la superficie del velo graso así delimitado por una barrera visible, y el espesor correspondiente de materia grasa (suponiendo siempre a las moléculas unidas como las en un líquido) es de 1 milimicrón, dando según Devaux, el diámetro molecular.

Pero, como se mostró después en mi laboratorio, con las elegantes experiencias de André Marcelin, no es justamente probable que las moléculas de las películas de Devaux estén unidas.

En efecto, realizando sobre el agua pura un “cuerpo de bomba” a dos dimensiones “,recortando en una materia formando “barrera capilar” para los velos de materias grasas, por ejemplo en la mica parafinada, que flota sobre el agua. Cerremos este cuerpo de bomba por un “pistón” de la misma materia, que pasa a un equilibrio indiferente. Depositemos sobre la superficie así delimitada una gota de solución titulada de ácido oleico (por ejemplo). Enseguida el pistón es expulsado, como un fluido a dos dimensiones ejerciendo una presión contra los bordes que la detienen.

Esta presión se puede medir (se une el pistón con la extremidad de un astil horizontal largo, ligero, suspendido por un hilo de torsión). Haciendo decrecer la concentración superficial inicial (digamos al valor que corresponde al alcanfor), André Marcelin constató que la tensión superficial decrece sin cesar en primer lugar rápidamente, pero sin discontinuidad al punto de Devaux y queda medible por las extensiones mucho más grandes, terminando (experiencias ulteriores de Adam) por decrecer en razón inversa a la superficie : el velo de ácido oleico se vuelve entonces un “gas a dos dimensiones” Esto sugiere que las moléculas de ácido oleico se agitan y chocan con la superficie del agua ( o ellas son retenidas por su agrupamiento ácido “soluble” sin poder hundirse , el resto de la molécula queda “insoluble” (concepción Lagmuir). Pero no hay relación entre la superficie donde se mueven estas moléculas y su grosor : la evaluación de Rayleigh y Devaux no tiene fundamento, aunque, sus experiencias guardan de al fin, por otras razones, un gran interés.

Comprimiendo el velo de materia grasa reduciendo la superficie ocupada por un peso conocido de esta materia, André Marcelin descubrió (1913) una discontinuidad comparable a una liquefacción : la tensión superficial que crece rápidamente , cesa bruscamente de crecer cuando la densidad superficial alcanza un cierto valor para la cual la superficie está *saturada* de materia grasa. Más allá, resulta que las gotas a tres dimensiones (tales los “ojos” del caldo graso ) entre las cuales el velo guarda las propiedades invariables , con un espesor que, si se suponen las moléculas ahora juntas, es del orden de 2 milimicrones (2,2 para el ácido oleico). En esta hipótesis (que demostraremos) habremos en fin alcanzado una magnitud molecular, la longitud de la molécula grasa.

Ocasionalmente, la “presión superficial máxima” del alcanfor mide lo mismo que la presión superficial del ácido oleico que impide justo la vaporización superficial del alcanfor, deteniendo sus movimientos. (A. Marcelin)

**33.- Persecuimiento de las magnitudes moleculares.**—En definitiva, si los átomos existen, sus diámetros (si esta expresión tiene un sentido) no llegarán a diez milimicrones y sus masas no llegarán al décimo de 1.000 billonésimo de un miligramo.

Tan pequeños que nosotros distinguimos estos límites superiores, término actual de nuestra percepción directa, ellos podrán estar aún más abajo de los valores reales. Ciertamente cuando se recuerda todo lo que la química debe a las nociones de molécula y de átomo, es difícil dudar de la existencia de estos elementos de materia. Pero en fin, justo aquí, estamos fuera de decidir si ellos están en el umbral de las magnitudes directamente perceptibles o si son de una inconcebible pequeñez que les hace como infinitamente alejados de nuestro conocimiento.

Problema que tan pronto instalado debe poderosamente solicitar las investigaciones. La misma curiosidad ardiente y desinteresada que nos hace medir los astros y calcular su curso nos lleva hacia lo infinitamente pequeño como a lo infinitamente grande. Y ya las bellas conquistas nos dan el derecho de esperar que podremos conocer los átomos y las estrellas.

## CAPITULO II

### LA AGITACIÓN MOLECULAR

Los desplazamientos de la materia por disolución o difusión nos hacen pensar que las moléculas de un fluido están en agitación permanente. Desarrollando esta idea de acuerdo a las leyes de la mecánica *suponiéndolas aplicables a las moléculas*, se obtuvo un conjunto muy importante de proposiciones que se han reunido bajo el nombre de *teoría cinética*. Esta teoría se ha mostrado de una gran fecundidad para explicar y prever los fenómenos, y para proporcionar, la primera, indicaciones precisas sobre los valores absolutos de las magnitudes moleculares.

#### Velocidad de las moléculas

**34.- Agitación molecular en estado permanente.**—Tratemos de comprender, a la escala molecular, el estado permanente de una masa gaseosa hecha de moléculas idénticas en movimiento incesante.

En primer lugar (como lo exige la experiencia), volúmenes iguales contendrán masas iguales, esto es decir números iguales de moléculas. Más rigurosamente, si  $n_0$  designa el número de moléculas que se encuentran en un cierto volumen en una distribución rigurosamente uniforme, cuando el número de ellas que se encuentran en el instante considerado es  $n$ , la fluctuación  $(n - n_0) / n_0$  (prácticamente despreciable para los volúmenes efectivamente observables), será variable de instante en instante, siguiendo los asares de la agitación, pero tendrá un valor absoluto medio bien definido (tanto más pequeño cuanto más grande sea el volumen).

De la misma manera, habrá prácticamente igualdad, para una porción arbitraria del fluido, entre el número de las moléculas que poseen en una cierta dirección una cierta velocidad, y el número de aquellas que tienen la misma velocidad en la dirección opuesta. Más generalmente, si nosotros consideramos al azar un gran número de moléculas en un instante dado, la proyección sobre un eje arbitrario (componente siguiendo este eje) de la velocidad molecular tendrá cero por valor medio : ninguna dirección será privilegiada.

De la misma manera aún, la suma de las energías de movimiento, relativa a una porción dada de materia , no sufrirá para cada clase de energía (traslación o rotación, o eventualmente oscilación interna) más que fluctuaciones insignificantes para toda porción accesible a la observación. Más generalmente, si se considera en un instante dado dos grupos de moléculas en número igual (suficientemente grande) tomados separadamente al azar, la suma de las energías cinéticas es, para cada clase de energía, prácticamente la misma para los dos grupos.

Eso significa, por ejemplo, que la energía molecular de traslación  $\frac{1}{2} m.V^2$  tiene un valor medio bien definido  $w$ , que es siempre el mismo haciendo la media de las energías para las moléculas tomadas al azar, en número cualquiera pero grande, en un momento arbitrario. Se encontrará el mismo valor  $w$  haciendo la media de las energías poseídas por una misma molécula en diversos instantes tomados al azar (en gran número) durante un intervalo de tiempo notable. (En efecto, esta media  $w'$  es la misma para dos moléculas cualquiera, que no se pueden diferenciar, en su aptitud en poseer energía; sea entonces un muy grande número  $p$  de moléculas localizadas simultáneamente a  $q$  instantes sucesivos,  $q$  muy grande, : la suma de las energías así tomadas se podrá indiferentemente escribir  $q$  veces  $pw$  o  $p$  veces  $qw'$ , esto prueba la igualdad de  $w$  y de  $w'$ ). Se ve, de la misma manera, que existe un valor medio definido  $U^2$  para el cuadrado de las velocidades moleculares.

Habrá igualmente un valor definido  $G$  para la velocidad molecular media. Este valor no será por otra parte la velocidad cuadrática media  $U$ , como se lo comprende bien si se recuerda que la media  $(a+b) / 2$  de dos números diferentes  $a$  y  $b$  no es igual a la raíz cuadrada de la media  $(a^2 + b^2) / 2$  de los cuadrados de estos números.

Se debe a Maxwell el haber mostrado que, cuando el cuadrado medio  $U^2$  es conocido, la velocidad media  $G$ , también, así que la ley de probabilidades fija la proporción de las moléculas que tienen a cada instante una cierta velocidad.

El obtuvo estos resultados esenciales para el conocimiento del estado permanente de la agitación molecular, admitiendo que la proporción de las moléculas que están en una dirección dada una cierta componente de velocidad, es la misma para el conjunto de las moléculas, que están todas, en una dirección perpendicular, otra cierta otra componente. (por ejemplo, si nosotros consideramos dos muros en ángulo recto, si se nos dice que una molécula posee en este momento una velocidad de 100 metros por segundo contra el primero de los muros nos está dado conocer de acuerdo con Maxwell, alguna información sobre

el valor probable de la velocidad contra el otro muro) Esta hipótesis sobre la distribución de las velocidades, verosímil, pero no todo un hecho seguro, se justificará por sus consecuencias

Un cálculo donde no se desliza ninguna otra hipótesis y donde podemos omitir el detalle sin perder nada comprendiendo los fenómenos, permite entonces determinar completamente la *distribución de las velocidades*, la misma para todo fluido donde la velocidad cuadrática media tiene un valor  $U$  fijo (1) En particular se está en condiciones de calcular la velocidad media  $G$ , que no es muy diferente de  $U$ , siendo sensiblemente igual a  $12/13 U$ .

(1.-) de forma precisa sobre  $M$  moléculas, el número  $dn$  de aquellas que poseen siguiendo a  $Ox$  una componente comprendida entre  $x'$  y  $x'+dx'$ , está dada por la ecuación:

$$dn = M \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{1}{U} \cdot e^{-3x'^2/2U^2} \cdot dx'$$

por otra parte se tiene exactamente :

$$G = U \sqrt{8/3\pi}$$

**35.—Cálculo de las velocidades moleculares.**— Si el fluido es gaseoso , un razonamiento simple da el valor de este cuadrado medio  $U^2$  de la velocidad molecular cuyo conocimiento entraña la velocidad media y la distribución de las velocidades.

Hemos dicho que la presión ejercida por un gas se explica por los choques incesantes, contra las paredes, de las moléculas supuestas perfectamente elásticas. sólo falta para conocer su velocidad media, saber calcular la presión constante que tendrá un plano rígido que será uniformemente bombardeado por una granizada regular de proyectiles elásticos animados de velocidades iguales y paralelos. Es este un problema de mecánica pura; paso entonces sobre el cálculo, (por otra parte sencillo) dando solamente su resultado : la presión es numéricamente igual al doble de la componente de impulsión (producto de la velocidad por la masa), perpendicularmente al muro, de los proyectiles que golpean a la unidad de superficie durante la unidad de tiempo.

En régimen permanente, el conjunto de moléculas que vienen a golpear una pared se puede mirar como formando un muy grande número de proyectiles de este género , orientados en todos los sentidos y que no se entorpecen mucho pues las moléculas ocupan poco lugar en el volumen que ellas surcan (aquí interviene el estado gaseoso de un fluido. Sea, para una de estas granizadas,  $x'$  la velocidad perpendicular a la pared y,  $q$  el número de proyectiles por centímetro cúbico, entonces llegan  $qx'$  proyectiles por segundo, teniendo por componente de impulsión el producto  $qx'.mx'$ , sobre cada centímetro cuadrado de pared, que alcanza por ello una presión parcial de  $2qmx'^2$ . La suma de las presiones debidas a todas las granizadas será  $2n/2.mX'^2$ , llamando  $X'^2$  el cuadrado medio de la componente  $x'$ , y  $n$  el número total de moléculas por centímetro cúbico (cuyo movimiento solamente se dirige contra la pared) Así y, como la masa  $m.n$  por unidad de volumen es la densidad  $d$  del gas,

vemos que la presión  $p$  es igual al producto  $X'^2.d$  de la velocidad por el cuadrado medio de la velocidad paralelamente a una dirección arbitraria.

El cuadrado de una velocidad, esto es decir de la diagonal del paralelepípedo construido sobre sus tres componentes rectangulares, y por lo tanto el cuadrado medio  $U^2$  es igual a  $3X'^2$  (las tres proyecciones rectangulares tienen por razón de simetría el mismo cuadrado medio). La presión  $p$ , igual a  $X'^2.d$ , es por tanto también igual a  $1/3 \cdot U^2.d$  o bien  $1/3 \cdot M/v \cdot U^2$ , llamando  $v$  al volumen ocupado por la masa  $M$  (que puede ser la molécula gramo).

Obtenemos así la ecuación

$$3.p.v = MU^2$$

que se puede enunciar así:

*Para toda masa gaseosa, el producto del volumen por la presión es igual a 1 tercio de la energía de translación de las moléculas contenidas en la masa.*

Sabemos que a temperatura constante este producto  $p.v$  es invariable. La energía cinética de translación, por molécula gramo, es entonces, a temperatura dada, independiente de la rarefacción.

Más generalmente, de hecho, y sin apelar a las hipótesis moleculares, la experiencia muestra que (ley de Gay-Lussac y Joule) :

*La energía interna de una masa gaseosa es, a temperatura dada, independiente de su volumen,*

Suponemos en efecto que, abriendo un robinete, ponemos en comunicación dos recipientes rígidos, el uno lleno de gas y el otro vacío, los dos sumergidos en un termostato con hielo fundente, de suerte que el gas se difunde uniformemente sin realizar trabajo en los dos recipientes. Veremos que una vez alcanzado el equilibrio el termostato ni recibió ni cedió energía. La energía interna de la masa gaseosa no ha cambiado. Se obtiene un resultado contrario con un gas que se expande reversiblemente a temperatura dada (digamos bajo un pistón cargado de peso que él levanta) el trabajo exterior  $\square$  que él cede equivale al calor  $Q$  recibido que retiene a los efectos de transformar, sin pérdida, el calor en trabajo.

Esta ley de Gay-Lussac – Joule, con la ley de Boyle Mariotte, caracteriza al estado gaseoso.

Como en el estado gaseoso, todas las moléculas gramo ocupan a la misma temperatura el mismo volumen bajo la misma presión, dando el mismo valor al producto  $p.v$ , y porque  $p.v$  debe valer el tercio de  $MU^2$ , podemos decir, recobrando el enunciado obtenido al mismo tiempo que la ley de Avogadro (n° 15) :

*La suma de las energías de traslación de las moléculas contenidas en una molécula gramo es a la misma temperatura la misma para todo gas.*

En el hielo fundente esta energía de traslación es de 34 mil millones de ergios (Porque toda molécula gramo ocupa  $22.400 \text{ cm}^3$  cuando la presión corresponde a 76 cm de mercurio, dando el resultado en unidades C.G.S. para  $\frac{1}{2} \text{ MU}^2$  o  $\frac{3}{2} \text{ p.v}$  obtenemos un valor de  $34 \cdot 10^9$ ) En otros términos, el trabajo desarrollado en detener, a esta temperatura las moléculas contenidas en 32 gramos de oxígeno gaseoso permiten elevar 350 kilogramos a 1 metro.

Conociendo la energía  $\text{MU}^2 / 2$  se tiene enseguida  $U$  y por consiguiente la velocidad media  $G$ . Siempre, en el hielo fundente, para el oxígeno, la energía cinética molecular media es la de una molécula que tendrá una velocidad  $U$  de 460 metros por segundo. La velocidad media  $G$ , un poco menor, es de 425 m / s . Esto no es mucho menor que la velocidad de una bala de fusil . Para el hidrógeno ( $M$  igual a 2) la velocidad media se eleva a 1.700 m; baja a 170 m para el mercurio ( $M$  igual a 200).

**36.—Temperatura absoluta (proporcional a la energía molecular).—**El producto  $p.v$  del volumen por la presión, constante para una masa dada de gas a temperatura fija, cambia de la misma manera para todos los gases cuando la temperatura se eleva (Gay-Lussac). De manera más precisa, se aumenta de  $100 / 273$  de su valor cuando se pasa del hielo fundente al agua en ebullición. Esto permite definir (termómetro a gas) el grado de temperatura como siendo todo acrecentamiento de temperatura que para una masa gaseosa cualquiera aumenta el producto  $p.v$  (por tanto la presión si se opera a volumen constante) de  $1/273$  de su valor en el hielo fundente ( de manera que hay 100 de estos grados entre el hielo fundente y el agua en ebullición).

Ahora bien hemos visto que la energía molecular es proporcional al producto  $p.v$ . Así, después de mucho tiempo, sin saberlo, se pudo elegir para hacer marcas iguales sobre la escala de las temperaturas, de los acrecentamientos iguales de la energía molecular, el acrecentamiento de energía es por cada grado,  $1/273$  de la energía en el hielo fundente.

Todo termómetro a gas señala así por un mismo número (temperatura absoluta)(Se demuestra por la termodinámica , (Henry Poincaré), y en la aplicación de las leyes de los gases ,( Mariotte y Joule,) que esta escala numérica de temperatura es la misma la cual Kelvin dedujo del principio de Carnot) cada temperatura físicamente definida , de los que se hace elección de un número para señalar una de ellas. Se elige señalar por el número 273 aquella temperatura definida por el hielo fundente de manera que 273 del agua en ebullición sea 100 grados más elevada.

La temperatura absoluta baja 1 grado cada vez que la presión disminuye  $1/273$  de su valor en el hielo fundente, nosotros podríamos a lo más bajar la temperatura hasta que la presión del gas en nuestro

termómetro se haga nula, es decir hasta que las moléculas se inmovilicen. Este será el *cero absoluto*. Se pudo enfriar a la materia hasta que la temperatura del gas marcó menos de 2° absolutos (Kamerlingh Onnes).

Se ve que para toda masa gaseosa, el producto  $p.v$  es proporcional a la temperatura absoluta  $T$ ; esta es la ecuación de los llamados gases perfectos, que para una molécula gramo (cualquiera) se escribe :

$$p.v = R.T$$

$R$  tiene por valor  $83,2 \cdot 10^6$  unidades C.G.S. (porque una molécula gramo ocupa  $22.400 \text{ cm}^3$  en las condiciones "normales").

Como  $MU^2$  es igual a  $3 p.v$ , se tiene :

$$MU^2 = 3. R.T$$

La velocidad media de las moléculas de un gas está por ello en razón inversa de la raíz cuadrada del peso molecular : la molécula de hidrógeno, 16 veces más ligera que la molécula de oxígeno, es 4 veces más rápida, con la misma energía cinética.

Se ve que la energía molecular media  $w$  de translación es igual a :

$$w = 3/2 . R/N . T$$

y será entonces conocida en el mismo tiempo que el número  $N$  de Avogadro.

En una mezcla gaseosa, una molécula, de no importa que clase, tiene esta misma energía media. Sabemos en efecto (ley de la mezcla de los gases), que cualquiera de las masas gaseosas mezcladas en un recipiente ejerce sobre las paredes la misma presión como si ella estuviera sola. De acuerdo al cálculo que da la presión parcial de cada gas (que podemos hacer como en el caso de un gas puro), se ve que las energías moleculares que son iguales cuando los gases están separados, quedan iguales después de la mezcla.

Esta igual repartición de la energía, así impuesta por las leyes de los gases, resulta al final (Boltzmann) de que las moléculas son parcialmente elásticas, y de aquí, que el número de los choques de una cierta especie es, a cada instante, igual al número de los choques de la especie contraria, donde las velocidades son exactamente inversas (microreversibilidad).

**37.—Efusión por las pequeñas aberturas.**—Los valores de las velocidades moleculares que dan cuenta de la presión del gas, dan igualmente cuenta de otros fenómenos.

Uno de estos fenómenos es la efusión, esto es decir, el pasaje progresivo de un gas a través de una muy pequeña abertura perforada en la pared muy fina del recinto que contiene el gas. Para comprender como se produce esta efusión, recordemos que la masa del gas que golpea por segundo un elemento dado de la pared es proporcional al producto de la velocidad molecular media  $G$  por la densidad  $d$  del gas. Supongamos ahora que se suprime bruscamente este elemento de la pared : las

moléculas que estaban golpeando dispararán a través del agujero. El débito inicial será pues proporcional al producto  $G.d$ ; y quedará así constante si el agujero es bastante pequeño para no aportar ninguna perturbación notable en el régimen de agitación molecular.

La masa así efusiva es proporcional a  $G.d$ , el volumen de esta masa vuelta a llevar a la presión del recinto es proporcional a la velocidad molecular  $G$ , o, también proporcional a la velocidad cuadrática media  $U$ . Puesto que, en fin, a temperatura constante el producto  $M.U^2$  no depende del gas, vemos que:

*El volumen escapado por efusión en un tiempo dado debe variar en razón inversa a la raíz cuadrada del peso molecular del gas.*

Es esta precisamente la ley que ha sido verificada para los diversos gases comunes. (Una vez verificada esta ley podrá servir para determinar los pesos moleculares desconocidos : si es necesario esperar 2,65 veces más tiempo para empobrecer en la misma relación un mismo recinto cuando contiene la emanación del radio, que cuando contiene el oxígeno, se conocerá el peso molecular de la emanación multiplicando por 32, del oxígeno, por  $(2,65)^2$ , sea alrededor por 7 (método empleado por Debiere, 1913) El hidrógeno por ejemplo efusa 4 veces más rápido que el oxígeno.

**38.- Ancho de las rayas espectrales.**—La efusión nos ha dado un control para las relaciones de las velocidades moleculares de los diversos gases, pero deja indeterminados los valores *absolutos* de estas velocidades que, según lo que hemos dicho deben alcanzar muchos centenares de metros por segundo.

Ahora bien otro fenómeno, sin relación aparente, con la presión que desarrollan los gases, permite así como esta presión, calcular las velocidades de las moléculas supuestas existentes, y dan precisamente los mismos valores.

Se conoce que la descarga eléctrica ilumina los gases rarificados. Examinada al espectroscopio la luz emitida se resuelve en "rayas" finas, correspondientes cada una a una luz simple comparable a un sonido de altura determinada. Por tanto, si el poder separador del espectroscopio aumenta (interferómetros) se termina siempre por obtener un ancho apreciable de las rayas más finas.

Es esto lo que Rayleigh había previsto, admitiendo que la luz emitida por cada centro es simple, y siempre la misma, pero que este centro está siempre en movimiento, la luz percibida tiene un período más breve o más largo, según que el se aproxime o se aleje.

Para el sonido la observación nos es familiar : sabemos bien que el sonido de una bocina de automóvil emitido con una altura evidentemente fija, nos viene alterado cuando el automóvil está en marcha, más agudo cuando se aproxima (porque recibimos más vibraciones por segundo de las que emitió en ese tiempo), y bruscamente más grave cuando nos ha pasado (porque nosotros recibimos ahora menos). El cálculo preciso, (fácil) muestra que si  $v$  es la velocidad de la fuente sonora, y  $V$  la del sonido, la altura del sonido percibida se obtiene

multiplicando o dividiendo la altura real por  $(1-v/V)$ , según la fuente se aproxime o se aleje. (Esto puede hacer una variación brusca del orden de un tercio cuando la fuente nos pasa)

Esto debe ser así para la luz; es este el principio de Doppler-Fizeau. Así se comprende (Fizeau) porque las rayas características de los metales encontrados en las diversas estrellas son ora desplazados un poco hacia el rojo (estrellas que se alejan) ora hacia el violeta (estrellas que se aproximan). Las velocidades así medidas para las estrellas son corrientemente del orden de 50 kilómetros por segundo.

Con los aparatos bastante dispersivos, aún las velocidades de algunas centenas de metros, son mensurables. Ahora bien, si observamos en ángulo recto de la fuerza eléctrica, la parte capilar brillante de un tubo de Geissler a neón sumergido en el hielo fundente, la luz observada proveniente de un número inmenso de átomos que se mueven en todas las direcciones con velocidades que son del orden de 600 m/s; por ello no podemos más que percibir una luz simple y un aparato suficientemente dispersivo revelará una banda ligada a una línea. Se tiene una idea del ancho de esta banda observando que, a groso modo, la mitad de las moléculas se aproximan y la otra se aleja con un componente medio de velocidad igual a la mitad de la velocidad media. (Es, en longitud de onda para el neón, un ancho del orden del centésimo de angström). Un cálculo preciso da al centésimo, la velocidad media según el despliegue de la intensidad luminosa en la banda. No hay más que ver si esta velocidad concuerda con la que prevé la teoría cinética.

Las experiencias han sido hechas por Michelson, después de manera más precisa y en casos más numerosos por Fabry y Buisson. Ellos no dejan ninguna duda : una raya es tanto más ancha en tanto la masa molecular del gas luminoso es más débil y que la temperatura es más elevada; y, cuantitativamente la concordancia se verifica cerca del centésimo.

Una vez establecida esta concordancia, para ciertos gases y ciertas líneas (o rayas), será legítimo ver como aún se verifica cuando se ignora ya sea, la masa molecular o la temperatura y determinar entonces esta magnitud desconocida. Es esto lo que Buisson y Fabry probaron en un tubo Geissler de hidrógeno , el centro luminoso es el átomo de hidrógeno y no la molécula. Los mismos físicos pudieron así fijar alrededor de  $12.000^\circ$  la temperatura de la nebulosa de Orión, según el ancho de las líneas de hidrógeno que el espectroscopio reveló.

## Rotaciones o vibraciones de las moléculas

**39.- Calor específico de los gases.**—Nosotros hemos llevado nuestra atención sólo a la translación de las moléculas. Pero probablemente estas

moléculas giran al mismo tiempo que se desplazan y, otros movimientos más complicados se pueden producir si ellas no son rígidas.

A medida que la temperatura se eleva, la energía absorbida por el calentamiento de una molécula gramo no puede ser superior al acrecentamiento de la energía molecular de translación, que sabemos igual a  $3/2 R.T$ . Para cada elevación de  $1^\circ$ , y a volumen constante (de manera que la energía comunicada al gas por calentamiento, no sea utilizada, por una parte, en un trabajo exterior ) la cantidad de calor absorbida por la molécula gramo del gas (calor específico del gas a volumen constante) será superior o igual  $3/2 R$  o  $12,5 \cdot 10^7$  ergios, es decir a 2,98 calorías, digamos 3 calorías.

**40.- Gases monoatómicos.**—Se debe preguntar si el calor específico molecular a volumen constante (que nosotros llamamos  $c$ ) puede bajar este límite inferior a 3 calorías. En este caso será necesario no solamente que la energía interna de la molécula no cambie cuando la temperatura se eleva, pero que en más, la energía de rotación quede constantemente nula, por esto será necesario que dos moléculas que chocan se comporten como dos esferas perfectamente resbaladizas que no se muerden la una con la otra en el momento del choque.

Si esta propiedad es posible que sea poseída por ciertas moléculas, lo será posiblemente en moléculas formadas por un sólo átomo. Es este el caso del vapor de mercurio para el cual es particularmente interesante determinar  $c$ . La experiencia, hecha por Kundt y Warburg (1870), ha dado precisamente el valor 3 ( el mismo resultado ha sido encontrado para el vapor monoatómico de cinc).

Por otra parte, Rayleigh y Ramsay han descubierto en la atmósfera, cuerpos simples gaseosos químicamente inactivos (helio, neo, argo, kriptó, xéno), esta misma inactividad los había ocultado a los químicos. Estos cuerpos, probablemente, están formados por átomos sin valencia, que no pueden combinarse entre ellos ni con otros átomos: las moléculas de estos gases son probablemente monoatómicas. Y en efecto, para cada uno de estos gases, el calor específico  $c$  se hace igual a 3, a toda temperatura (experiencias hechas a  $2.500^\circ$  con el argo).

En síntesis, cuando las moléculas son monoatómicas ellas no se hacen girar cuando se chocan con velocidades que alcanzan el orden del kilómetro por segundo. Considerando así, los átomos se comportan como esferas perfectamente rígidas y lisas (Boltzmann) Pero este no es más que uno de los modelos posibles, y todo esto que sugiere la ausencia de rotación, esto es que los átomos que se aproximan el uno al otro se rechazan según una fuerza central, esto es dirigida contra el centro de gravedad de cada átomo, no pudiendo hacer girar a este átomo. Lo mismo (con la diferencia que se trata de fuerzas atractivas) un cometa que se halla fuertemente desviado por su pasaje cerca del sol no comunica a este último ninguna rotación.

En otros términos, mientras que dos átomos lanzados uno contra el otro están en estado de choque se enfrentarán uno contra el otro como dos centros puntuales repulsivos.

**41.- Una grave dificultad.**—Parece por lo tanto imposible admitir que la simetría pueda ser y permanecer tal que, durante el choque, las fuerzas sean rigurosamente centrales. Entonces, contrariamente a lo que se podrá creer después de un examen superficial, nosotros no estamos aquí en un caso donde es precisa una muy alta aproximación. Por poco que los átomos se aparten de la simetría exigida, ellos terminarán, en consecuencia de las leyes de la mecánica, por tomar una energía de rotación igual a su energía de translación (Boltzmann). Y se comprende en efecto, si ellos son más difíciles de entrar en rotación por choque, es así más difícil que un choque modifique la rotación ya adquirida de suerte que sólo cambiará la duración de puesta en equilibrio estadístico de dos energías pero no su relación, una vez alcanzado el equilibrio. Boltzmann que ha insistido sobre este punto, estaba pensando si al fin esta duración no podía ser grande con relación a nuestras mediciones. Pero esto es apenas admisible, porque muy breves (duración de una explosión) o prolongadas, estas medidas dan siempre los mismos valores para el calor específico del argo, por ejemplo.

Hay una dificultad fundamental. Veremos que ella revela (Plank y Einstein) una propiedad bien extraña de la materia.

**42.—Energía de rotación de las moléculas poliatómicas.**— Investiguemos ahora esto en que deviene el calor específico  $c$  cuando las moléculas, siendo poliatómicas, pueden hacerse girar en sus choques.

Boltzmann respondió a esta cuestión, sin hipótesis nuevas, por un razonamiento análogo al razonamiento de estadística por el cual el había mostrado (36) que en régimen permanente dos moléculas de clases diferentes tienen la misma energía media de translación. Él pudo así calcular esto que debe ser, en régimen permanente de agitación, para una molécula determinada, la relación de las energías medias de translación y de rotación, cuando esta molécula es asimilable a un cuerpo sólido (lo que nosotros ya debemos suponer)

Si esta molécula se parece a una pesa indeformable, está formada de 2 átomos asimilables a 2 esferas perfectamente pulidas, ningún choque puede dar a ellas una rotación alrededor de su eje de revolución que junta los centros de estas esferas, y el cálculo estadístico de Boltzmann muestra que entonces la energía media de rotación de la molécula debe ser solamente los  $2/3$  de la energía media de translación. La energía de rotación absorberá entonces 2 calorías por grado, ya que la energía de translación absorbe 3, y esto hará 5 en total (más exactamente 4,97) para el calor  $c$ .

En el caso general, donde la molécula no posee eje de revolución, el resultado del cálculo es que hay igualdad entre las dos

clases de energía . El aumento de la rotación absorberá 3 calorías por grado, como el acrecentamiento de translación, sumando 6 calorías (más exactamente 5,96) para el calor molecular.

Si, por fin, el edificio molecular es deformable toda oscilación interior debida a los choques absorberá entonces la energía y el calor específico se elevará por encima de 5 calorías, si la molécula es biatómica, por encima de 6 si es poliatómica.

Los resultados experimentales están de acuerdo con estas previsiones.

En primer lugar, para un gran número de gases biatómicos, y como está previsto para las moléculas parecidas a pesas lisas y rígidas, el calor específico  $c$  toma sensiblemente el mismo valor, igual a 5 calorías. Este es el caso (medidas hechas en la vecindad de la temperatura ordinaria) para el oxígeno  $O_2$ , el nitrógeno  $N_2$ , el hidrógeno  $H_2$ , el ácido clorhídrico  $HCl$ , el óxido de carbono  $CO$ , el óxido de nitrógeno  $NO$ , etc.

Para los otros gases biatómicos (iodo  $I_2$ , bromo  $Br_2$ , cloro  $Cl_2$ , cloruro de iodo  $ICl$ ) el calor  $c$  es de 6 a 6,5 calorías. Ahora bien estos son precisamente los gases que se disocian en moléculas monoatómicas a las temperaturas que nosotros podemos alcanzar (para el iodo la disociación es casi completa a los  $1500^\circ$ ). Parece permitido suponer que esta disociación está precedida por una modificación interior de la molécula, que absorbe la energía.

En fin, para los gases poliatómicos debemos esperar con Boltzmann que el calor  $c$  sea igual o superior a 6 calorías. Y este es precisamente el valor encontrado para el vapor de agua o el metano. Pero, más frecuentemente, el número encontrado es notablemente superior (8 para el acetileno, 10 para el sulfuro de carbono, 15 para el cloroformo, 30 para el éter) Como los cambios de oscilaciones interiores debido a los choques parecen tanto más grandes cuanto la molécula se hace más compleja, estos valores elevados no son nada que deba sorprender.

**43.—La energía interna de las moléculas no puede variar si no es por saltos.**—Los gases monoatómicos (tales como el mercurio o el argo) nos han mostrado que la energía interior de los átomos no depende de la temperatura. Es entonces admisible suponer que la energía absorbida por el interior de una molécula poliatómica cuando la temperatura se eleva se utiliza solamente bajo la forma de oscilación de los átomos invariables de esta molécula alrededor de posiciones de equilibrio, oscilación implicando a cada instante energía cinética y energía potencial para los átomos en movimiento.

Es comprensible que entonces no se puede admitir que la energía de esta oscilación sea una magnitud continua, capaz de variar gradualmente. En este caso en efecto, los razonamientos de estadística

de Boltzman dan la relación de energías de translación y de oscilación y, para limitarnos a las moléculas biatómicas, el suplemento de calor absorbido por la energía cinética de oscilación a cada elevación de  $1^\circ$  será  $R/2$ , será 1 caloría, y lo demás será el calor absorbido por la energía potencial media de oscilación. (Este segundo suplemento alcanza 1 caloría si, como en el péndulo, la fuerza que atrae a cada átomo hacia su posición de equilibrio es proporcional a la elongación, tal caso está, como en el péndulo, igualdad entre la energía potencial media y la energía cinética media de oscilación.)

El calor específico  $c$  de un gas biatómico, probablemente igual a 7, no podría, entonces, en ningún caso ser inferior a 6.

Ahora bien, hemos visto que esto no sucede : el calor específico de gases biatómicos está generalmente cercano a 5; él aumenta lentamente cuando la temperatura se eleva. Esto es así que (Nernst), para el oxígeno  $O_2$ , es 5,17 a  $300^\circ$ ; 5,35 a  $500^\circ$  y 6 a  $2000^\circ$ , temperatura a la cual el oxígeno se comporta como el cloro o el yodo cerca de la temperatura ordinaria.

Estos valores del calor específico, inferiores a lo que exigiría la hipótesis tan natural de una oscilación interior con la energía continuamente variable, se explica si ciertas moléculas, en número progresivamente creciente, se van modificando de manera discontinua cuando la temperatura se eleva.

Como se encuentra siempre cuando las moléculas devienen cercanas a su disociación en átomos ( yodo, bromo, cloro, nitrógeno e hidrógeno) es razonable pensar que esta discontinuidad se acompaña de liberaciones bruscas de las uniones de valencia, cada disminución de solidez absorberá un quantum definido de energía. Así cuando se da cuerda a un reloj se siente, al dedo, que la energía almacenada en el resorte crece por cuantos invisibles.

En suma, por lo demás es probable que la energía de cada cuanto está almacenada en la molécula bajo la forma de energía oscilatoria, pero es necesario entonces admitir al contrario de lo que sugieren los sistemas vibrantes que están a nuestra escala, que la energía de oscilación interior de una molécula no puede variar sino que por saltos, discontinuos. Es esta la hipótesis que ha permitido a Plank explicar la composición de la radiación isotérmica, como veremos.

Siguiendo esta hipótesis, para cada oscilador, la energía varía por cuantos iguales. Y veremos que cada uno de estos *granos de energía*, es el producto  $h \cdot \nu$  de la frecuencia  $\nu$  (número de vibraciones por segundo) propia del oscilador, por una constante  $h$  independiente del oscilador.

**44.—Moléculas sin cesar en estado de choque.- Calor específico de los cuerpos sólidos.**—Yo no he considerado hasta aquí la energía potencial que se desarrolla en el instante mismo del choque, por ejemplo cuando dos moléculas se enfrentan con velocidades iguales, chocan una contra la otra rebotando con velocidades inversas. Por molécula, la energía potencial del choque es en promedio nulo en un gas donde la

duración de los choques es muy pequeño en relación a la duración que separa dos choques : en otros términos, en un instante tomado al azar, la energía potencial de choque de una molécula es generalmente inexistente y su valor medio es entonces nulo. Esta razón de buen sentido (Bauer) es suficiente para probar, sin cálculos que la equipartición de la energía no puede entonces extenderse a la energía potencial de choque.

Pero si se comprime progresivamente el gas, los choques devienen de más en más numerosos, y la fracción de energía total a cada instante presente bajo la forma de energía potencial debida a los choques debe crecer sin cesar. Más allá de una cierta compresión , no llegará prácticamente jamás a que una molécula pueda ser considerada como libre.

Es posible que la molécula sea entonces mucho menos rígida como lo es en un gas, una molécula en la cual cada átomo será solicitado por los átomos vecinos, exteriores a la molécula, por las fuerzas de cohesión de magnitudes comparables con las que son solicitadas por los otros átomos de la molécula. Aquí debemos admitir que cada átomo se puede separar fácilmente, en todos los sentidos, de una cierta posición de equilibrio.

Las leyes de elasticidad de los sólidos (reacción proporcional a la deformación) sugieren entonces que la fuerza que vuelve al átomo a su posición de equilibrio es proporcional a la separación, de donde resultan para el átomo vibraciones pendulares, donde la energía potencial es en promedio igual a la energía de movimiento.

Escribiendo en fin, para los procedimientos estadísticos de Boltzmann, que el régimen de agitación es permanente y que considerando un sólido en equilibrio térmico, con un gas, encontraremos que la energía cinética media tiene el mismo valor para cada uno de los átomos del sólido o para cada molécula del gas. Cuando la temperatura se eleva de  $1^\circ$ , cada átomo gramo del cuerpo sólido absorbe entonces 3 calorías como consecuencia del acrecentamiento de la energía de movimiento de los átomos que la forman y, de acuerdo a lo que hemos dicho sobre la igualdad de las energías cinética y potencial, él absorbe igualmente 3 calorías como consecuencia del acrecentamiento de las energías potenciales de estos átomos. Esto hace en total 6 calorías : volvemos a encontrar la ley de Dulong y Petit (15)¿19?

Pero no comprendemos así como el calor específico de los sólidos tiende a cero cuando la temperatura se hace extremadamente baja, de suerte que esta ley de Dulong y Petit se vuelve ahora groseramente falsa. Veremos (90) que Einstein explicó esta variación del calor específico, suponiendo (como para las variaciones interiores de las moléculas de los gases) que la energía de oscilación relativa a cada uno de los átomos varía por cuantos indivisibles, de la forma  $h\nu$

**45.- Gases a muy bajas temperaturas.- La misma energía de rotación varía de manera discontinua.**—Para los gases como para los sólidos

sobreviven a muy bajas temperatura singularidades que al primer momento parece difícil de explicar.

Ya a la temperatura del hielo fundente, el calor específico del hidrógeno es solamente 4,75, netamente inferior al valor teórico 4,97. No es esta la única fuerte divergencia, pero como señala Nernst, ella se produce en un sentido irreconciliable con las conclusiones de Boltzman sobre la energía de rotación. Bajo su impulso Eucken hizo las investigaciones a baja temperatura, y condujeron a resultados sorprendentes que, por arriba de 50° absolutos, el calor específico del hidrógeno es 3, como para los gases monoatómicos. Para otros gases (NH<sub>3</sub>) el calor específico a bajas temperaturas se vuelve igualmente inferior al valor teórico (bien que menos rápido que para el hidrógeno) y es, en definitiva probable que a baja temperatura todos los gases tengan el calor específico 3, es decir, que las moléculas, no esféricas, cesan de hacerse girar en sus choques.

Es incomprendible si la energía de rotación puede variar por grados insensibles. Y nosotros nos vemos forzados a admitir con Nernst que en efecto esta energía de rotación varía por cuantas indivisibles como la energía de oscilación de los átomos de la molécula. Es lo mismo que decir que la velocidad angular de rotación varía de forma discontinua. (Las

discontinuidades de rotación o de oscilación se traducen en el espectro de absorción por las líneas especiales que permiten determinar los ejes de rotación, los momentos de inercia, y en definitiva la forma del sólido molecular. (25)

Si el cuanto necesario para la rotación mínima es grande con relación a la energía molecular media de translación a la temperatura donde se lleva el gas, el no llegará prácticamente jamás a que una molécula que choca la una con la otra le pueda comunicar la rotación mínima y, al contrario una molécula que posee esta rotación tendrá una gran posibilidad de perderla en un choque. Brevemente, a cada instante, la proporción de moléculas rotantes será extremadamente baja.

Queda por comprender la discontinuidad misma, allí nuestra mecánica no da explicación: una mecánica más general llegará.(99)

Volviendo a las moléculas monoatómicas, encontramos la solución de la dificultad que nos produjo fuertes dificultades. Si dos de estos átomos no se hacen rotar cuando se chocan, la causa de esto, sin duda, está en una muy fuerte discontinuidad de la energía de rotación. Obligados a girar muy rápidamente o a no girar del todo, ellos no podrán en general adquirir por choque la gran energía de rotación mínima sino a temperaturas muy elevadas, para las cuales no se conoce el calor específico.

## Libre recorrido molecular

**46.-Viscosidad de los gases.**— Así como las moléculas tienen velocidades de muchos centenares de metros por segundo, los fluidos no se mezclan más que lentamente por difusión. Esto quiere decir, que cada

molécula, es sin cesar rechazada en todo sentido por los choques que ella sufre, pone mucho tiempo en alejarse de su posición inicial.

Reflexionando sobre la forma del movimiento de una molécula que es así perturbado por las moléculas vecinas nos vemos conducidos a considerar el *libre recorrido medio* de una molécula o el valor medio del camino que una molécula recorre, en línea recta entre dos choques sucesivos. Se puede calcular este libre recorrido medio a partir de medidas sobre la "viscosidad" del gas.

No se está muy habituado, en la práctica, a mirar los gases como viscosos. Ellos son en efecto mucho menos que los líquidos

(Orden de magnitud : el coeficiente de viscosidad , cercano para el agua a la temperatura ordinaria, 0,01 dina, es 50 veces más débil para el oxígeno gaseoso)

pero, por tanto ellos son viscosos. Si por ejemplo, un disco horizontal bien pulido, colocado en un gas, gira con un movimiento uniforme alrededor del eje vertical que pasa por su centro, él no se limita a deslizarse sobre si mismo en la capa gaseosa que lo recubre, pero él arrastra esta capa que a su alrededor arrastra por frotamiento una capa vecina y así unas con otras, el movimiento se comunica por "frotamiento interior", como en un líquido, de suerte que un disco paralelo al primero, suspendido sobre él por un hilo de torsión es arrastrado por las fuerzas tangenciales así transmitidas hasta que la torsión equilibra estas fuerzas (lo que permite medirlas. [J. Perrin, Revue scientifique, 1901]).

La agitación molecular explica fácilmente este fenómeno. Para explicarlo, imaginemos dos trenes de pasajeros que se deslizan en un mismo sentido sobre rieles paralelos con velocidades casi iguales. Los pasajeros podrán entretenerse a saltar sin cesar el uno sobre el otro , recibiendo cada vez un ligero choque. Gracias a estos choques, los pasajeros caen sobre el tren menos rápido acrecentando lentamente la velocidad, disminuyendo al contrario la del tren más rápido cuando ellos saltan sobre él. Así las dos velocidades terminarán iguales por una clase particular de frotamiento, entonces nosotros percibiremos el mecanismo .

Será lo mismo si dos capas gaseosas se deslizan la una sobre la otra. Esto significa decir que, por ejemplo, las moléculas de la capa inferior tienen en promedio un cierto exceso de velocidad, o mejor de impulsión  $m.v$  en una cierta dirección horizontal, sobre las moléculas de la capa superior. Pero ellas se mueven en todo sentido y por consiguiente las moléculas de la capa inferior serán sin cesar proyectadas en la capa superior . Ellas aportarán su exceso de impulsión que se repartirá entre las moléculas de esta capa superior , entonces la velocidad en el sentido indicado será un poco aumentada; al mismo tiempo, bajo la acción de los proyectiles venidos de la capa superior , la velocidad de la capa inferior disminuirá un poco, se producirá así la igualación de las velocidades, a menos que una causa exterior mantenga su diferencia .

La acción de un proyectil sobre una capa será tanto más grande cuanto más alejada está la capa, aportando por consiguiente un exceso de impulsión que en promedio será tanto más grande cuanto más grande sea el recorrido libre medio. Por otra parte, el efecto del bombardeo, para

un mismo recorrido libre, debe ser proporcional al número de proyectiles que una capa recibe de sus vecinas. Estamos preparados para admitir el resultado del análisis matemático más detallado (El razonamiento es muy parecido al que hemos dado para la presión en función de la velocidad) por el cual Maxwell mostró que el coeficiente  $z$  de viscosidad (fuerza tangencial por centímetro cuadrado para un gradiente de velocidad igual a 1) debe ser aproximadamente igual al tercio del producto de las tres cantidades siguientes : densidad  $d$  del gas, velocidad molecular media  $G$ , y recorrido libre medio  $L$ :

$$z = 1/3 \cdot G \cdot L \cdot d$$

Es casi evidente que para una densidad, digamos tres veces más débil, el recorrido libre será tres veces más grande. Si entonces  $L$  varía así en sentido inverso de  $d$ , el producto  $G \cdot L \cdot d$  no cambia: la viscosidad es *independiente de la presión* (a temperatura fija) Esta es una ley que parece sorprendente y por ello la verificación (Maxwell, 1866) fue uno de los primeros grandes sucesos de la teoría cinética. (El razonamiento de Maxwell exige que las dimensiones del aparato de medida , tal la distancia de los platos que se arrastran por frotamiento interior, sean grandes en relación al recorrido libre : esto es más necesario considerar a más bajas presiones)

Ya que, la viscosidad es mensurable vemos, que en la ecuación de Maxwell todo se conoce salvo el recorrido libre  $L$ , que se puede entonces conocer. Para el oxígeno o para el nitrógeno (condiciones normales) este recorrido libre medio es sensiblemente igual a 1diez milésimo de milímetro (0,1  $\mu$ ) es aproximadamente el doble para el hidrógeno. A las bajas presiones realizadas en los tubos de Crookes, se comprueba que una molécula recorre en línea recta muchos centímetros sin encontrar otra molécula.

Durante un segundo la molécula describe tanto recorrido libre sufriendo repentinos choques, y su camino total durante este tiempo debe ser la velocidad media  $G$ ; el *número de choques por segundo* es por tanto el cociente de esta velocidad por el libre recorrido medio. Es de alrededor de 5 mil millones para las moléculas del aire en las condiciones normales.

#### **47.- El diámetro molecular tal como lo determinan los choques.--**

Hemos calculado el libre recorrido medio comprendiendo como depende la viscosidad. Podemos también calcular (Clausius) partiendo de esta idea que el libre recorrido debe ser tanto más grande cuanto más pequeñas sean las moléculas (ellas no se chocarían jamás si fueran puntos sin dimensión)

Clausius pensó que no haría un error grosero si asimilaba a las moléculas a bolas esféricas, de diámetro igual a la distancia de los centros de dos moléculas que se chocan, esfericidad que al fin debe ser sensiblemente realizada por las moléculas monoatómicas.

Sea un gas en el cual la molécula gramo ocupa el volumen  $v$ , de suerte que en la unidad de volumen hay  $N/v$  moléculas, animadas en promedio de la velocidad  $G$ . Supongamos en un instante dado, todas las moléculas inmovilizadas en sus posiciones, salvo una que conserva esta

velocidad  $G$ , rebotando de molécula en molécula, con un recorrido libre medio  $L'$  (que difiere como hemos visto del recorrido libre  $L$  definido cuando todas las moléculas se mueven). Consideremos ahora dos cilindros de revolución que tienen por ejes las direcciones sucesivas de la molécula móvil, por longitud el recorrido entre dos choques y por base un círculo cuyo radio es el diámetro molecular  $D$ , cilindros en los cuales el volumen medio es  $\frac{1}{4}\pi D^2 L'$ . Después de un gran número  $q$  de choques, el volumen de la sucesión de estos cilindros será igual a  $q \cdot \frac{1}{4}\pi D^2 L'$ , conteniendo tantas moléculas inmóviles como trozos, igualdad que debe tener el radio común  $D$ . Ya que la unidad de volumen contiene  $N/v$  moléculas, se obtiene:

$$N/v \cdot q \cdot \pi \cdot D^2 L' = q \quad \text{o} \quad N \cdot \pi \cdot D^2 = v/L'$$

Clausius había admitido por inadvertencia  $L'$  igual a  $L$ . Pero las posibilidades de choque son más elevadas para una molécula de velocidad media  $G$  cuando las otras moléculas se mueven igualmente: la velocidad de 2 moléculas la una en relación con la otra toma entonces en efecto el valor medio más elevado  $G \cdot \sqrt{2}$ , de lo que resulta que  $L'$  debe ser igual a  $L \cdot \sqrt{2}$ .

En síntesis, el cálculo de Clausius, así rectificado por Maxwell, da la superficie total de las  $N$  moléculas de una molécula gramo por la ecuación:

$$\pi \cdot N \cdot D^2 = v/L \cdot \sqrt{2}$$

donde  $L$  designa el recorrido libre cuando el volumen de la molécula gramo gaseoso es  $v$ , recorrido libre que nosotros hemos deducido de la viscosidad del gas.

Aplicando al oxígeno ( $v=22.400 \text{ cm}^3$  para  $L$  igual a  $0,1\mu$ ) se encontrará que las moléculas de 1 molécula gramo (32 gramos) tienen la enorme superficie total de 16 hectáreas, colocadas lado a lado en un mismo plano, cubrirán una superficie un poco superior a 5 hectáreas.

Una relación más entre el número de Avogadro y el diámetro molecular  $D$  nos dará estas dos magnitudes.

Se puede entonces observar que el diámetro  $D$ , definido por los choques violentos, es probablemente un poco más pequeño que la distancia a la cual se aproximan los centros de las moléculas cuando el cuerpo es líquido (o vítreo) y tan frío como sea posible. A más, en el líquido, las moléculas no pueden estar más apretadas de lo que están las bolas de hierro en una pila de bolas, donde ellas ocupan cerca de los  $\frac{3}{4}$  del volumen aparente. El volumen total  $N \cdot \frac{1}{6}\pi \cdot D^3$  de las moléculas podrá ser poco inferior a los  $\frac{3}{4}$  del volumen límite conocido, a muy bajas temperaturas de la molécula gramo licuada o solidificada. La igualdad así lograda, combina con la igualdad que da la superficie ( $N \cdot \pi \cdot D^2$ ) de estas esferas, conducirá a un valor un poco más grande para el diámetro  $D$ , y un poco menor para el número  $N$  de Avogadro.

Haciendo el cálculo para el mercurio (que es monoatómico) se encuentra que el diámetro de los átomos de mercurio es inferior a la

millonésima de milímetro, y que el número de Avogadro es superior a 440 mil millones de trillones ( $44 \cdot 10^{22}$ ).

**48.- Ecuación de Van der Waals.**-- De hecho, el límite así asignado a la pequeñez de las moléculas debe ser ya sumamente aproximado, como resultado de los razonamientos de Van der Waals, más complicados pero más correctos ya que en el diámetro que el introduce es precisamente el diámetro definido por el choque.

Sabemos que los fluidos no cumplen las leyes de los gases que hay una cierta rarefacción (del oxígeno bajo una presión de 500 atmósferas no sigue más la ley de Mariotte). Es esto que ciertas influencias, despreciables en el estado gaseoso, toman una gran importancia. Van der Waals pensó que sería suficiente, para obtener la ley de compresibilidad de los fluidos condensados, corregir la teoría hecha para los gases en los dos puntos siguientes:

Primero, cuando se calcula la presión debida a los choques, se admite que el volumen de las moléculas es despreciable en comparación al volumen que ellas recorren. Van der Waals tuvo en cuenta esta circunstancia, introdujo para un cálculo más completo la ecuación

$$p(v-4B) = R.T$$

designando por B el volumen de las N moléculas de una molécula gramo que ocupa el volumen v, bajo la presión p, a la temperatura absoluta T. Aunque la ecuación no tiene la forma simple que si B, sin ser despreciable, es pequeña comparada con v (digamos inferior al doceavo de v)

En segundo lugar (y esta influencia es de sentido inverso), las moléculas del fluido se atraen, disminuyendo la presión que ejercería el fluido si su cohesión fuera nula. Teniendo en cuenta esta segunda circunstancia, se obtiene la ecuación

$$(p + a/v^2) (v - 4B) = RT$$

en donde a, hace intervenir la cohesión del fluido, aquí la influencia es proporcional al cuadrado de la densidad. *Esta es la ecuación de Van der Waals.*

Esta célebre ecuación está convenientemente verificada por la experiencia, en tanto que el fluido no sea demasiado condensado (y también queda groseramente aplicable si es líquido). En otros términos, se puede encontrar para cada fluido dos números que, puestos en el lugar de a y B, hacen a la ecuación un poco más exacta para todos los estados del fluido.

Para que B sea calculado, tenemos la superficie y el volumen de las N moléculas de una molécula gramo, por las ecuaciones

$$\pi \cdot N \cdot D^2 = v / L\sqrt{2} \quad \pi N \cdot D^3 / 6 = B$$

que nos darán en fin las magnitudes tan buscadas (1873).

**49.- Magnitudes moleculares.**—Se ha hecho el cálculo para el oxígeno y el nitrógeno, que da para N un valor igual a  $4,5 \cdot 10^{22}$  (tomando los

diámetros  $3 \cdot 10^{-8}$  da alrededor de  $40 \cdot 10^{22}$  para el oxígeno,  $45 \cdot 10^{22}$  para el nitrógeno,  $50 \cdot 10^{22}$  para el óxido de carbono concordancia cuyo mérito debe ser señalado). Esta elección no es la mejor, porque fuerza a calcular el "diámetro" de moléculas seguramente no esféricas. Solo un cuerpo monoatómico, tal como el argón, puede conducir a un buen resultado. Consultando los datos relativos a esto cuerpo, se encontrará que el volumen B de las moléculas, para 1 molécula gramo (40 gramos) es 7,5 centímetros cúbicos. Esto significa para la molécula un diámetro de 2,85 angströms, sea

$$D = 2,85 / 100.000.000 \quad (\text{centímetros})$$

y un valor de N igual a  $62 \cdot 10^{22}$ , será

$$N = 620.000.000.000.000.000.000.$$

Se encuentra lo mismo para los diámetros de moléculas monoatómicas de helio y de mercurio, respectivamente 1,7 y 2,9 angströms. Los diámetros calculados para  $H_2$  (2,1 Å), para  $Cl_2$  (4 Å), y de forma general para las moléculas poliatómicas, nos pueden informar más que de manera aproximada el tamaño de estas moléculas (y los valores correspondientes obtenidos para N son igualmente inciertos)

Se ve así que, en dimensión, las moléculas no están mucho más allá de nuestra percepción directa pues sus tamaños están un poco cerca, vis-a vis de partículas microscópicas de objetos directamente perceptibles.

La masa de un átomo o de una molécula cualquiera está al alcance al mismo tiempo que N. La masa de una molécula de oxígeno, por ejemplo, será  $32/N$ , siendo  $52 \cdot 10^{-24}$ , la del átomo de hidrógeno será  $1,6 \cdot 10^{-24}$ :

$$1,6 / 1.000.000.000.000.000.000.000 \quad (\text{gramos})$$

Tal átomo se pierde en nuestro cuerpo, como se perderían en el sol.

La energía de movimiento  $3/2 R/N T$  de una molécula a la temperatura de  $273^\circ$  del hielo fundente será (en ergios)  $0,55 \cdot 10^{-13}$ : en otros términos, el trabajo desarrollado por la detención de una molécula permitirá elevar cerca de  $1\mu$  una esfera de agua de  $1\mu$  de diámetro.

En fin, el átomo de electricidad, cociente  $F/N$ , del faraday por el número de Avogadro, tendrá un valor de  $4,7 \cdot 10^{-10}$  (unidades electrostáticas C.G.S.) . Esto es cerca de la mil millonésima que puede descargar un buen electroscopio de hojas de oro

Aún admitiendo sin reserva la teoría cinética, la incertidumbre para todos estos números queda notable en razón de las aproximaciones admitidas en los cálculos que dan las ecuaciones de Clausius-Maxwell y de Van der Waals.

Brevemente, según la teoría cinética, cada una de las moléculas de aire que respiramos entra con la velocidad de una bala de fusil, recorriendo en línea recta entre dos choques a poco más de 1 diez

milésimos de milímetro, es desviada de su curso 5 mil millones de veces por segundo, y puede, si se detiene, elevar de su altura un polvo aún visible al microscopio. Es necesario alinear 3 millones para hacer un milímetro. Hay 30 mil millones de mil millones en  $1 \text{ cm}^3$  de aire. Es necesario reunir 20 mil millones para hacer un mil millonésimo de miligramo.

Los razonamientos precedentes excitan la admiración, pero ellos no han penetrado en una convicción general. Esta convicción nacerá sin duda si de métodos enteramente diferentes obtenemos las mismas magnitudes moleculares.

## CAPÍTULO III

### MOVIMIENTO BROWNIANO.-- EMULSIONES

#### Historia y caracteres generales

**50.—El movimiento browniano.**—La agitación molecular escapa a nuestra percepción directa como el movimiento de las olas del mar a un observador demasiado alejado. Sin embargo, si algún barco se encuentra a la vista, el mismo observador podrá ver un balanceo que le revelará la agitación que él no sospecharía. ¿No se puede esperar lo mismo de las partículas situadas en un fluido pudiendo ser aún bastante grandes para ser perceptibles y, bastante pequeñas para ser notablemente agitadas por los choques moleculares?

Esta cuestión ha podido conducir al descubrimiento de un fenómeno maravilloso, revelado por el microscopio.

A la escala ordinaria de nuestras observaciones, todas las partes de un líquido en equilibrio nos parecen inmóviles. Si se coloca en un líquido un objeto cualquiera, más denso, este objeto cae, verticalmente si es esférico y sabemos bien que una vez que llega al fondo del vaso, el queda, y no se piensa que pueda elevarse sólo.

Estas son nociones bien familiares y por tanto no son buenas más que para las dimensiones aquellas a las que nuestros órganos están acostumbrados. Se precisa en efecto observar al microscopio pequeñas partículas colocadas en el agua para ver que cada una de ellas en lugar

de caer regularmente, está animada de un movimiento muy vivo y *perfectamente desordenado*. Va y viene girando, sube, desciende, remonta sin tener algún reposo. Este fenómeno entrevisto por Buffon, fue establecido con exactitud por el botánico inglés Brown, que lo descubrió en 1827, enseguida de haberse puesto en uso los primeros objetivos acromáticos, constituye este el movimiento browniano. Se admirará que Lucrecio (De

*Natura Rerum*) había como lo recuerda Gouy, previsto y descrito este fenómeno que él no podía observar)

Este descubrimiento notable atrae poco la atención, los físicos que hablaban de esta agitación la comparaban, yo pienso, al movimiento del polvo que se ve a simple vista desplazarse en un rayo del sol, bajo la acción de corrientes de aire que resultan de pequeñas desigualdades en la presión o la temperatura. Pero en este caso las partículas vecinas se mueven poco más o menos en el mismo sentido y dibujando groseramente la forma de estas corrientes de aire. Ahora bien, es imposible observar algún tiempo el movimiento browniano sin darse cuenta que al contrario hay independencia completa de los movimientos de las partículas, aún cuando ellas se aproximan a una distancia inferior a su diámetro (Brown, Wiener, Gouy).

La agitación no puede por lo tanto ser debida a las trepidaciones de la gotita observada porque estas trepidaciones cuando se producen expresamente, producen precisamente corrientes de conjunto, que se reconocen fácilmente y que se superponen a la agitación irregular de los granos. Por otra parte el movimiento browniano se produce sobre un armazón bien fijo, a la noche, en la campaña, tan netamente como en el día, en la ciudad, sobre una mesa sin cesar estremecida por el paso de los vehículos (Gouy). De la misma manera no sirve de nada hacer mucho esfuerzo para asegurar la uniformidad de la temperatura de la gotita : con todo esto no se gana más que suprimir las convecciones del conjunto perfectamente reconocibles y sin relación con la agitación irregular observada (Wiener, Gouy). No se gana nada tampoco disminuyendo la intensidad de la luz que alumbra o cambiando su color (Gouy)

La adición de impurezas tales como ácidos bases o sales, no tiene ninguna influencia (Gouy, Svedberg). Si se ha afirmado lo contrario es porque estas impurezas modifican la electrificación de contacto (J. Perrin, *Jorn. de Chimie physique*, 1904), se adhieren a las paredes las pequeñas partículas que por asar las tocan. Pero el movimiento no es afectado en las otras. También vale decir que se detiene el movimiento de las capas sujetando a una pared una plancha que estas capas agitan.

Bien entendido, el fenómeno no es particular al agua, se produce en todos los fluidos, que son tanto más activos cuanto menor sea la viscosidad. También es un movimiento apenas perceptible en la glicerina, y al contrario extremadamente vivo en el gas (Bodoszewski, Zsygmondy).

Incidentalmente he podido observar para las esférulas de agua soportadas por las "manchas negras" de las pompas de jabón. Estas esférulas son de 100 a 1000 veces más gruesos, que la lámina ligera que le sirve de soporte. Ellas son a las manchas negras lo que una bola a una

hoja de papel. Su movimiento browniano, imperceptible según la perpendicular a la película, es muy vivo en el plano de esta película (casi como en un gas).

En un fluido dado el grosor de los granos importa mucho y, la agitación es tanto más viva cuanto los granos son más pequeños. Esta propiedad fue señalada por Brown en el primer momento de su descubrimiento. En cuanto a la naturaleza de los granos, parece tener poca influencia, si la tiene. En un mismo fluido dos granos se agitan de igual manera cuando tienen el mismo tamaño, cualquiera sea la sustancia y cualquiera sea su densidad. (Jevons, Ramsay, Gouy). E, incidentalmente esta ausencia de influencia de la naturaleza de los granos elimina toda analogía con los desplazamientos de gran amplitud que sufre un trozo de alcanfor arrojado sobre el agua, desplazamientos que terminan finalmente por detenerse (cuando el agua está saturada de alcanfor).

En fin, precisamente el movimiento browniano no se detiene jamás. Al interior de una célula cerrada (para evitar la evaporación) se puede observar durante días, meses, años. Se manifiesta en las inclusiones líquidas encerradas en cuarzo después de miles de años. Es eterno y espontáneo.

Todas estas características llevan a concluir con Wiener (1863) que “la agitación no tiene su origen en las partículas, ni en causa exterior al líquido, pero debe ser atribuida a los movimientos internos característico del estado fluido”, movimiento que los granos reflejan más fielmente cuanto más pequeños son.

*Atendiendo a una propiedad esencial que se llama un fluido en equilibrio : este reposo aparente no es más que una ilusión debida a la imperfección de nuestros sentidos, y corresponde, en realidad, a un cierto régimen permanente de violenta agitación desordenada.*

**51.- El movimiento browniano y el principio de Carnot.**—He aquí entonces una agitación que permanece indefinidamente sin causa exterior. Está claro que esta agitación no está en contradicción con el principio de conservación de la energía. Es suficiente que todo el aumento de la velocidad de un grano está acompañada de un enfriamiento del fluido en su inmediata vecindad y, de la misma manera que toda disminución de la velocidad esté acompañada de un calentamiento local. Nos apercebimos simplemente que el equilibrio térmico *no es más que un equilibrio estadístico.*

Pero se debe observar (Gouy, 1888) que el movimiento browniano, realidad indiscutible, da la certidumbre experimental a las conclusiones (sacadas de la hipótesis de la agitación molecular) por las cuales Maxwell, Gibbs y Boltzmann, quitaron al principio de Carnot el

rango de verdad absoluta, quedó reducido a expresar solamente una alta probabilidad.

Este principio afirma que no se puede construir una máquina que permita obtener, en cantidad ilimitada, trabajo por acción térmica, bajo dependencia de un sistema termostático único. Una tal máquina permitiría por ejemplo, mover un navío enfriando el agua de mar, y en razón de la inmensidad de las reservas, tendríamos prácticamente para nosotros las mismas ventajas de una máquina que permita “el movimiento perpetuo”, es decir que nos entregue trabajo sin tomar nada en cambio, sin repercusión exterior. Es este el movimiento perpetuo de segunda especie que se ha declarado imposible.

Ahora bien es suficiente seguir con los dos ojos, en el agua en equilibrio térmico, una partícula más densa que el agua para verla, en ciertos momentos, elevarse espontáneamente, transformando así en trabajo una parte del calor del medio ambiente. Si nosotros fuéramos del tamaño de las bacterias podríamos en este momento fijar al nivel así alcanzado, la posibilidad sin fatiga de elevar y por ejemplo de construir una casa sin tener que pagar la elevación de los materiales.

Pero, si es grande la partícula a elevar es más raro que el asar de la agitación molecular la eleve a una altura dada. Imaginemos un ladrillo suspendido en el aire por una cuerda. Él debe tener un movimiento browniano, en verdad prodigiosamente débil. En los hechos, estaremos pronto en estado de encontrar el tiempo que él necesita para tener una chance sobre dos de ver elevarse el ladrillo por movimiento browniano a la altura de un segundo estado. Encontraremos un tiempo próximo al que duran los períodos geológicos y puede ser que para nuestro universo estelar sea despreciable. Esto es bastante decir que no será prudente de contar con el movimiento para elevar los ladrillos que deben servir para construir una casa.

Así, el principio de Carnot, a nuestra escala de magnitudes y tiempos no está contra lo previsto; pero nosotros comprendemos mejor el significado si lo enunciamos de la siguiente forma :

A la escala que nos interesa prácticamente, el movimiento perpetuo de segunda especie es en general totalmente insignificante y sería loco tenerlo en cuenta. (Igualmente loco de contar con un “mono dactilógrafo” golpeando al asar sobre una máquina de escribir, pueda componer el Journal officiel del año próximo (Émile Borel, Le Hasard).

Sería por otra parte incorrecto decir que el principio de Carnot está en contradicción con el movimiento molecular. Bien al contrario, es el resultado, bajo la forma de una ley de probabilidad. Para eximirse de esta ley, para transformar a nuestra voluntad en trabajo la energía del movimiento de las moléculas de un fluido en equilibrio térmico, se necesitaría poder dirigir innumerables organismos microscópicos para utilizar solamente las velocidades moleculares dirigidas en un mismo sentido.

**52.- El movimiento browniano, repercusión visible de la agitación molecular.**—Hemos comprendido con Wiener que el movimiento browniano refleja una agitación interna esencial de lo que se llama un fluido en equilibrio, nosotros recordamos inmediatamente que las hipótesis moleculares nos sugieren esta agitación. Y pensaremos que todo grano en suspensión en el fluido, sin cesar es golpeado por las moléculas vecinas y recibe impulsos que no puede equilibrar exactamente y será irregularmente sacudido.

Sin embargo Wiener se enreda en consideraciones confusas sobre la acción mutua de los átomos materiales y de los “átomos de éter” no da ninguna explicación (1876-1877) la cual fue dada solamente por(1876-1877) Sir Ramsay, después por los PP. Delsaulx y Carbonelle, los cuales comprendieron claramente como el movimiento molecular puede causar el movimiento browniano. Según estos últimos, “en el caso de una gran superficie los choques moleculares, causa de la presión, no producirían ningún bamboleo del cuerpo suspendido porque, en conjunto el cuerpo está solicitado igualmente en todas las direcciones. Pero, si la superficie es inferior a la suficiente para asegurar la compensación de las irregularidades, el siente las presiones desiguales y continuamente variables de lugar en lugar que la ley de los grandes números no retorna más a la uniformidad y entonces el resultado no será nulo y cambiará continuamente de intensidad y de dirección...”

Esta concepción, curiosamente ignorada por la mayor parte de los físicos, fue retomada por Gouy (1888), por Siedentorf (1900) y en fin por Einstein (1905), que tuvo éxito al hacer del fenómeno (del cual ignoraba entonces su existencia), una teoría cuantitativa que nosotros resumiremos rápidamente.

Por seductora que sea la hipótesis que coloca en la agitación molecular el origen del movimiento browniano, es sin embargo todavía una hipótesis. Yo tenté (1908) de someterla a un control preciso que diera un medio de verificar en su conjunto las hipótesis moleculares.

Si en efecto la agitación molecular es la causa del movimiento browniano, si este fenómeno forma un intermediario accesible entre nuestras dimensiones y las de las moléculas se debe buscar un medio para lograr esto último. Es esto lo que tiene lugar en muchos hechos. Yo expondré entonces lo que me parece lo más intuitivo.

## **El equilibrio estadístico de las emulsiones**

**53.—Extensión de las leyes de los gases a las emulsiones diluidas.**—Hemos visto (26) como las leyes de los gases han sido aplicadas por Van't Hoff a las soluciones diluidas, para las cuales la presión osmótica (ejercida sobre una pared semipermeable que detiene a la sustancia disuelta y deja pasar al disolvente), juega el rol que juega la presión en el

estado gaseoso. Vamos a ver al mismo tiempo que esta ley de Van't Hoff es verificada en tanto las leyes de Raoult se verifican,

Ahora bien estas leyes de Raoult son indiferentemente aplicables a todas las moléculas, grandes o pequeñas, pesadas o ligeras. La molécula de azúcar que contiene 45 átomos, la de sulfato de quinina que contiene más de 100, no cuentan ni más ni menos que la ágil molécula de agua que no contiene más que 3.

*¿No podemos suponer que no hay ningún límite de tamaño para el conjunto de átomos que verifican estas leyes? ¿No es posible suponer que aún las partículas visibles las verifican aún exactamente, de suerte que un gránulo agitado por el movimiento browniano no cuente ni más ni menos que una molécula ordinaria en lo que atañe a la acción de los choques sobre una pared que la contiene? En resumen, ¿No puede suponerse que las leyes de los gases perfectos se aplican aún a las emulsiones hechas de granos visibles?*

Yo realicé en este sentido una experiencia crucial que puede dar una base experimental sólida para atacar o defender a la teoría cinética. He aquí aquella que me ha parecido la más simple, y que consiste, en suma, a contar los granos que, en un volumen conocido producen una presión osmótica conocida.

#### **54.- La repartición del equilibrio en una columna gaseosa vertical.—**

Todo el mundo sabe que el aire está más rarificado en las montañas que al nivel del mar, y que de manera general, una columna vertical de gas se aplasta bajo su propio peso, La ley de rarefacción ha sido dada por Laplace.

Para deducir esta ley, consideremos una lonja cilíndrica horizontal delgada, que tenga por base la unidad de superficie y una altura  $dh$ , entre las dos caras sobre las cuales se ejercen las presiones un poco diferentes  $p$  y  $(p+dp)$ . Nada cambiará en el estado de esta lonja si está aprisionada entre dos pistones mantenidos por estas presiones, entonces la diferencia  $dp$  debe equilibrar la fuerza, debida a la pesadez que produce contra la base la masa de la lonja. Esta masa es por otra parte a la molécula gramo  $M$  del gas, como su volumen  $(1 \times dh)$  es al volumen  $v$  de la molécula gramo bajo la misma presión media, de suerte que, teniendo cuenta que  $p$  decrece cuando  $h$  crece:

$$-dp = g M/v \cdot dh$$

y como la presión media difiere muy poco de  $p$ , esto permite reemplazar (de acuerdo a la presión de los gases perfectos )  $v$  por  $RT/p$ , podemos escribir :

$$-dp/p = Mg/RT \cdot dh$$

Se ve que una vez elegido el espesor  $dh$  de la lonja, la relación de las presiones sobre las dos caras está fijada, a cualquier nivel que esté

la lonja. Por ejemplo, en el aire, a la temperatura ordinaria, la presión baja de la misma manera cada vez que se suba una escalón de una escala (sea alrededor de  $1/40.000$ , si el escalón es de 20 cm). Ella descenderá entonces en total, lo mismo, si se sube a partir de no importa que nivel, un *piso( o estrato)*, digamos de 20 escalones, Como es al final evidente, si se parte de un mismo nivel para elevarse una misma altura, que el descenso de la presión no depende del número de escalones en los cuales se subdivide esta altura, se ve que la presión descenderá en una misma relación, cada vez que se eleva de la altura  $h$ , a partir de no importa que nivel. En el aire (a la temperatura ordinaria) se verá que la presión se divide por 2, cada vez que se suben 6 km (en el oxígeno puro 5 km serán suficientes).

Si recordamos que  $dp/p$  mide el aumento del logaritmo neperiano de la presión, encontraremos que añadiendo escalón a escalón los acrecentamientos :

$$\log p_0 - \log p = MgH / RT \quad \text{o} \quad \log p_0/p = Mgh / RT$$

Se entiende, como la presión, proporcional a la densidad, es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, la relación  $p_0/p$  de las presiones puede ser reemplazada por la relación  $n_0/n$  de los números de moléculas a los dos niveles considerados.

El razonamiento que da la disminución de presión por cada escalón  $dh$  muestra que la rarefacción no cambia si el producto  $Mdh$  queda igual. . En otros términos, y pasando a un número cualquiera de escalones, veremos que si, la molécula gramo de un gas es 16 veces más ligera que la de otro, la elevación necesaria para producir la misma rarefacción será 16 veces más grande. Si entonces es necesario elevarse 5 km en el oxígeno para que la densidad sea 2 veces más débil, será necesario elevarse 80 km en el hidrógeno a la misma temperatura para obtener el mismo resultado.

Yo dibujé tres probetas verticales gigantescas (la más grande de 300 km de altura ), donde se habrán puesto, en mismo número, las moléculas de hidrógeno, helio y de oxígeno. A temperatura uniforme estas moléculas se repartirán como lo indica el diagrama, tanto más concentradas contra el fondo cuanto más pesadas sean.

ver Fig. 3

**55.- Extensión a las emulsiones. Ecuación de repartición.**—Estos razonamientos se extenderán a las emulsiones si ellas verifican las leyes de los gases, esto es decir, si los números iguales de los granos , o de moléculas, ejercen en el mismo volumen la misma presión sobre las paredes que las contienen. Los granos de emulsión deberán ser idénticos, como las moléculas de una especie química. Los pistones que intervienen en el razonamiento serán “semipermeables”, deteniendo los granos y

dejando pasar al agua. La “molécula gramo de granos será  $Nm$ , siendo  $N$  el número de Avogadro y  $m$  la masa de un grano. En fin, la fuerza debida al peso, por cada grano, no será más el peso  $mg$  del grano y si, el *peso eficaz*, es decir el exceso de este peso sobre el empuje debido al líquido que lo rodea, o  $m/\Delta \cdot (\Delta-\delta) \cdot g$ , donde  $\Delta$  es la densidad de la materia que forma el grano y  $\delta$  la del líquido. Una elevación  $h$  hará, por tanto, pasar la riqueza en granos de  $n_0$  a  $n$ , según la ecuación :

$$\log n_0/n = (Nm/RT) \cdot [(\Delta-\delta)/\Delta] \cdot gh$$

o más brevemente, llamando  $\pi$  al peso eficaz del grano :

$$\log n_0/n = N\pi h/RT$$

Esta “ecuación de repartición” nos dará, si ella se verifica siempre para un mismo valor de  $N$ , el número de Avogadro.

Así, una vez alcanzado el equilibrio, por antagonismo entre el peso que solicita los granos hacia abajo y el movimiento browniano que los dispersa sin cesar, las elevaciones iguales deberán ser acompañadas de rarefacciones iguales. Pero si es necesario elevar solamente 10 micrones, esto es decir 500. millones de veces menos que en el oxígeno, porque la riqueza en granos se hace dos veces más débil, se deberá pensar que el peso eficaz de cada grano es 500 millones de veces más grande que la molécula de oxígeno.

*Este es el peso del gránulo, aún mensurable, que hará de intermediario, la relación indispensable, entre las masas que están dentro de nuestra escala y las de las masas moleculares.*

**56.- Realización de una emulsión conveniente.**—Primero, e inútilmente, estudié las “soluciones coloidales” (sulfuro de arsénico, hidróxido férrico, etc.), en las cuales los granos eran demasiado pequeños y demasiado irregulares. En revancha he podido utilizar emulsiones de goma gutta (gutagamba) y de mástic.

La (gutagamba)goma gutta, (que proviene de la desecación de un látex vegetal) frotado con las manos en el agua (como se haría con un trozo de jabón) se disuelve poco a poco dando una bella emulsión de un amarillo vivo, donde el microscopio revela un hormiguero de granos esféricos de diversos tamaños. Se puede así, en lugar de emplear estos granos naturales, tratar la goma gutta con alcohol, que disuelve completamente la materia amarilla (4/5 en peso de la materia bruta). Esta solución alcohólica tiene el aspecto de una solución de bicromato, cambia bruscamente si se agrega mucha agua, en emulsión amarilla formada de esférulas que parecen idénticas a las esférulas naturales, y que es estable, los gránulos no se pegan los unos con los otros, y no se pegan a las paredes.

Esta precipitación, por el agua, a partir de una solución alcohólica, se produce en todas las resinas, pero con frecuencia los granos producidos se unen progresivamente los unos con los otros. Sobre otras diez resinas ensayadas, el mástic sólo me pareció utilizable. Esta resina tratada por alcohol, da una solución que se transforma por adición de agua en emulsión estable, blanca como la leche, donde hormiguean las esférulas hechas de un vidrio incoloro, transparente.

**57.- La centrifugación fraccionada.**—Una vez obtenida la emulsión, se la somete a una centrifugación enérgica (como se hace para separar los glóbulos rojos y el suero de la sangre). Las esférulas se reúnen formando un sedimento espeso arriba del cual está un líquido que se decanta. Se deslíe este sedimento en agua destilada, que pone los granos en suspensión y se repite hasta que el líquido intergranular sea de agua prácticamente pura.

Pero la emulsión así purificada contiene granos de tamaños muy diversos, es necesario preparar una emulsión uniforme (de granos iguales). El procedimiento que yo empleé se puede comparar a la destilación fraccionada. Lo mismo que, durante una destilación, las partes primero evaporadas son más ricas en constituyentes volátiles, lo mismo durante la centrifugación de una emulsión de granos de la misma naturaleza las capas que primero se sedimentan son las más ricas en granos grandes y tenemos así un medio para separar los granos según su tamaño.

Yo utilicé velocidades de rotación del orden de 2.500 r.p.m., lo que da a 15 cm del eje una fuerza centrífuga que vale alrededor de 1.000 veces el peso. Yo traté en mi fraccionamiento lo más cuidadoso, 1 kg de goma gutta, para obtener después de algunos meses una fracción conteniendo algunos decigramos de granos en los cuales el diámetro era sensiblemente igual al que yo había calculado anteriormente (admitiendo la ley de

Stokes)-

**58.—Densidad de la materia que forma los granos.**—Yo determiné esta densidad de tres maneras :

a.-)Por el método del frasco, como para un polvo insoluble ordinario : se miden las masas del agua y de la emulsión que llenan un mismo frasco, después por desecación a 110°, la masa de resina suspendida, que se solidifica a la temperatura ordinaria en un vidrio transparente amarillo.

b.-) Se mide la densidad de este vidrio, probablemente idéntica a la que forma los granos. Se llega fácilmente poniendo algunos fragmentos en el agua a la cual se agrega progresivamente suficiente bromuro de potasio hasta que los fragmentos queden suspendidos en el seno de la solución, entonces es suficiente ahora medir la densidad;

c.-)Agregando bromuro de potasio a la emulsión misma hasta que una

centrifugación prolongada no haga ni subir ni descender los granos y midiendo la densidad del líquido obtenido.

Los resultados de los tres procedimientos concuerdan, dando por ejemplo para un mismo lote de granos de goma gutta los tres números siguientes

1,1942 – 1,194 – 1,195.

**59.—Volumen de los granos.**—Empleé tres procedimientos que concuerdan:

A.- ) Medida directa del radio al campo claro.- La medida de los granos aislados conllevará fuertes errores (alargamiento, por difracción, de imágenes de pequeños objetos. Esta causa de error es muy disminuida si se puede medir la longitud de una cantidad de granos de número conocido. Para ello hice evaporar sobre un portaobjeto del microscopio una gotita de emulsión muy diluida, no recubierta por el portaobjeto. Cuando la evaporación está casi terminada se ve, como consecuencia de acciones capilares, los granos correr y reunirse por lugares, generalmente de un solo espesor, generalmente bastantes regulares como de las bolas en un espacio horizontal de una pila de bolas. Se puede entonces, como se ve en la fotografía, contar cuantos granos están alineados en una longitud medida, o cuantos granos hay pegados los unos contra los otros en una superficie regularmente cubierta.

(Con mi emulsión la mejor, obtuve como radio  $0,373 \mu$  la primera vez (por 50 filas de 6 a 7 granos) y  $0,369 \mu$  en la segunda (con alrededor de 2.000 granos cubriendo  $10^{-5}$  cm cuadrados)

De la misma manera se puede juzgar de la uniformidad de los granos escogidos por centrifugación.

B.-)Pesada directa de los granos.—Yo había observado que, que en medio de una cierta acidez (1/100 normal) los granos se pegan a las paredes del vaso sin aglutinarse aún entre ellos. Tan pronto como los asares del movimiento browniano lleva un grano contra una pared, este grano se inmoviliza y, después de algunas horas, todos los granos primero contenidos en una preparación microscópica de espesor conocido (distancia del portaobjeto al cubreobjeto) queda fijada. Es suficiente contar sobre las fotografías todos aquellos que se encuentran sobre las dos bases de un cilindro recto arbitrario, para conocer la riqueza en granos de una muestra tomada, inmediatamente después de la agitación, en una emulsión dada. Si esta emulsión está dosificada, se tiene por una simple proporción la masa (o el volumen) de un grano

C.-)Aplicación de la ley de Stokes. Supongamos que se abandona a ella misma, a temperatura constante, una columna vertical de emulsión, de algunos centímetros de altura. Se estará tan lejos del equilibrio que los granos de las capas superiores caerán sin que debamos preocuparnos del reflujo de la acumulación de los granos en las capas inferiores. El líquido se clarifica entonces progresivamente en la capa superior. Esto es lo que se constata con la emulsión contenida en un tubo capilar vertical puesto en un termostato. El nivel de la nube que cae no es neto, en razón del movimiento browniano; por tanto, haciendo el recuento del “medio” de

la zona de pasaje, se puede evaluar en 1/50 aproximado el valor medio de la altura de caída (orden de magnitud : algunos milímetros por día), por tanto la velocidad media de caída.

Por otra parte Stokes ha establecido ( y la experiencia lo ha verificado, en el caso de esferas de diámetro directamente medible, de 1mm por ejemplo) que la fuerza de frotamiento que se opone en un líquido de viscosidad  $\eta$ , al movimiento de una esfera de radio  $a$  que posee la velocidad  $v$ , es  $6\pi\eta av$ . Como consecuencia, cuando la esfera cae con un movimiento uniforme bajo la sola acción de su peso eficaz, se tiene:

$$6\pi\eta av = \frac{4}{3} \pi a^3 (D-d)g$$

Si se aplica esta ecuación a la velocidad media de caída que dan las medidas precedentes, se calcula un radio  $a$  que es precisamente el del grano.

Los tres métodos concuerdan en efecto, dando por ejemplo, en micrones, para el radio de los granos de una misma emulsión, 0,371 (por alineación), 0,3667 (por pesada), y 0,367 (por velocidad media de caída)

Entonces de una centrifugación, de velocidad angular  $\omega$ , a la distancia  $r$  del eje,  $g$  deberá ser reemplazado por  $\omega^2 r$ , y veremos que en efecto el radio así calculado es correcto.

**60.-Extensión de la ley de Stokes.**—Ocasionalmente, estas experiencias levantan las dudas que se tenían sobre la validez de la ley de Stokes aplicada a la caída de granos microscópicos. Esta ley hace en efecto intervenir la velocidad de una esfera en movimiento uniforme, y aquí se aplica a una velocidad media sin relacionarla con las velocidades verdaderas de los granos que son incomparablemente más grandes, y varían sin cesar. Por tanto según las concordancias precedentes, a pesar del movimiento browniano, esta extensión al movimiento medio de la esférula en un líquido, es legítima.

(Aún del hecho (Smoluchowski) que la nube, extendiéndose hasta las paredes laterales del tubo de caída (esto es realizado en un tubo capilar) no puede descender en un bloque (con reflujos de líquido por los costados) como hace una nube en la atmósfera)

En los gases, la ley deja de ser exacta cuando los gránulos devienen comparables al libre recorrido medio de las moléculas.

**61.—Puesta en observación de una emulsión.**—Es no es para hacerlo sobre una altura de algunos centímetros o mismo de algunos milímetros, pero sobre alturas inferiores al décimo de milímetro es que se puede estudiar útilmente las emulsiones que yo empleé. Por ello hice este estudio al microscopio. Una gotita de emulsión se deposita en una cuba chata (cuba Zeiss, profunda de 1décimo de milímetro), y se aplasta con un cubre objeto con los bordes sellados con parafina para evitar la evaporación. Dos dispositivos (fig. 5) se emplearon para la observación:

La preparación puede ser vertical y el microscopio horizontal; se ve entonces la repartición en altura de la emulsión. La figura 6 reproduce una fotografía hecha según este dispositivo.

La preparación puede también ser horizontal, y el microscopio vertical. El objetivo empleado de fuerte aumento, debe tener una débil profundidad de campo para no dejar ver netamente más que los granos de una capa horizontal muy fina que tenga el espesor del orden del micrón. Si se levanta o baja el microscopio se ven los granos de otra capa.

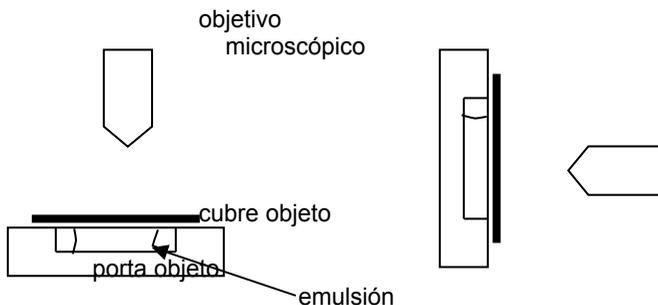


Fig. 5

De una o de la otra manera, se constata que la repartición de los granos aproximadamente uniforme después de la agitación que acompaña la puesta en lugar, cesa rápidamente de serlo, así que las capas inferiores devienen más ricas en granos, pero este enriquecimiento disminuye sin cesar, y se realiza un régimen permanente en el cual la concentración, fija a cada nivel, decrece con la altura. (figuras 6 y 7). La figura 7 ha sido obtenida colocando uno arriba del otro los diseños que reproducen la distribución de los granos, en un instante dado, en cinco niveles equidistantes en una cierta emulsión. La analogía de estas figuras con la figura 3, que representa la repartición de las moléculas de un gas, es evidente

Ver al final del capítulo las figuras 6 y 7

El tiempo necesario para la realización del equilibrio crece con la altura de la emulsión (proporcionalmente al cuadrado de esta altura, según un cálculo de Langevin). Esto es porque yo sobretodo operé con una preparación horizontal (100  $\mu$  de espesor).

Quedan por hacer las medidas.

Tenemos ya, el radio  $a$  del grano y su densidad aparente ( $\Delta - \delta$ ), diferencia entre  $\Delta$  del grano y  $\delta$  del líquido intergranular. La distancia

vertical  $h$  de dos capas sucesivamente puestas a punto se obtendrá multiplicando el desplazamiento vertical  $h'$  del microscopio (Leyendo directamente sobre el tornillo micrométrico del microscopio Zeiss empleado) por el índice de refracción del medio que separa el cubre objeto. (Con frecuencia yo observé estas emulsiones en agua, con un objetivo de inmersión de agua. En este caso,  $h$  es simplemente igual a  $h'$ ) Pero, es necesario aún determinar la relación  $n_0/n$  de las riquezas en granos a dos niveles diferentes, es decir los números de granos que se ven al microscopio en estos dos niveles.

**62.— Recuento de los granos.**—Este recuento parece difícil, cuando se ven algunas centenas de granos que se mueven en todo sentido, desapareciendo y apareciendo sin cesar.

Lo más simple es hacer fotografías instantáneas, para contar con tiempo sobre las fotografías las imágenes netas de los granos. Esto es lo que me resultó para los granos relativamente grandes. Pero para los granos de diámetro inferior al medio micrón no obtuve buenas fotografías.

Entonces reduje el plano visual, colocando en el plano focal del ocular un diafragma formado por una arandela opaca, de una lentejuela perforada con un muy pequeño orificio redondo, por una aguja. El campo ahora percibido está más restringido y el ojo puede retener de una vez el número de granos que ve en un instante dado. Es suficiente para esto que el número sea inferior a 5 o 6. Colocando entonces un obturador sobre el trayecto de los rayos que iluminan la preparación se deja pasar estos rayos a intervalos regulares, anotando sucesivamente el número de granos percibidos que serán por ejemplo :

2, 2, 0, 3, 2, 2, 5, 3, 1, 2,...

Recomenzando en otro nivel, se notará de la misma manera una sucesión de números tales como:

2, 1, 0, 0, 1, 1, 3, 1, 0, 0,

Se comprende, que, por ejemplo, 200 lecturas de este género reemplazan una fotografía instantánea que abarcaría un campo 200 veces más grande. (En uno u otro método hay incertidumbre para aquellos granos que no están exactamente en la visión y que no llegan a ser. Pero esta incertidumbre modifica en la misma relación  $n_0$  y  $n$ . Por ejemplo, dos observadores diferentes, determinan para  $n_0/n$  por punteo en campo visual reducido, se alcanzaron valores de 10,04 y 10,16).

**63.- Repartición de equilibrio estadístico en una columna vertical de emulsión.**—Por uno u otro procedimiento, verifiqué que la repartición termina por alcanzar un régimen permanente. Esto es decir que la relación  $n_0 / n$  de las concentraciones en dos niveles determinados alcanza un límite. Para una altura de un décimo de milímetro y, cuando el líquido intergranular es el agua, la repartición límite es alcanzada prácticamente en una hora.

La repartición límite es una repartición de equilibrio reversible, porque si se lo rebasa el sistema vuelve sobre si mismo. Un medio para ir más allá es enfriar la emulsión, esto provoca un enriquecimiento de las

capas inferiores, después si se vuelve a la temperatura primitiva : la distribución vuelve entonces a aquél estado.

Yo investigué si esta distribución, como la de una atmósfera pesada, es igual a aquella que las elevaciones iguales entrañan rarefacciones iguales.

Una serie se preparó con granos de goma guta que tenían un radio de  $0,212\mu$  (método del campo visual reducido). Las lecturas se hicieron en una cuba profunda de  $100\mu$ , en 4 planos horizontales equidistantes, atravesando la cuba a los niveles

$5\mu, 35\mu, 65\mu, 95\mu.$

Estas lecturas que se hicieron en estos niveles contando 13.000 granos, las concentraciones proporcionales a los números

100, 47, 22,6, 12,

vecinas a los números :

100, 48, 23, 11,1

que están en progresión geométrica.

Otra serie se hizo con granos de mástic más grandes ( $0,52\mu$  de radio). Las fotografías de 4 capas equidistantes hechas a 6 micrones una arriba de la otra dieron respectivamente

1.880, 940, 530, y 305,

imágenes de granos , números poco diferentes de

1.880, 995, 528, y 280,

que decrecen en progresión geométrica.

En este último caso, la concentración a una altura de  $96\mu$  sería 60.000 veces más débil que en el fondo. Entonces, en régimen permanente, se perciben casi nunca granos en las capas superiores de tales preparaciones.

Brevemente, la ley de rarefacción prevista se verifica bien. ¿Pero conduce, a las magnitudes moleculares a números que nosotros esperamos?

**64.—Prueba decisiva.—**Consideremos, por ejemplo, granos tales que una elevación de 5 micrones son suficientes para que la concentración se haga dos veces más débil. Para obtener la misma rarefacción en el oxígeno, nosotros veremos que necesita de una elevación de 5 km, 1.000 millones de veces más grande. Si nuestra teoría es buena, el peso de una molécula de oxígeno sería entonces el mil millonésimo del peso en el agua de uno de nuestros granos. El número de Avogadro se deducirá enseguida y el interés de la cuestión es saber si nosotros vamos a encontrar aquellos números a los que habían conducido la teoría cinética.

(De forma general se calculará N por la ecuación de repartición.(55))

Yo sentí una viva emoción cuando, desde el primer ensayo, en efecto, encontré estos números, obtenidos por la teoría cinética, según un

camino profundamente diferente. Por otra parte, cambié mucho las condiciones de la experiencia: cambié el volumen de los granos entre límites que están entre ellos como 1 y 50. Cambié su naturaleza, operando con mástic (colaboración de M. Dabrowski) como con goma guta. Cambié el líquido intergranular (colaboración de M. Niels Bjerrum) estudiando los granos de goma guta en la glicerina con 12 p. 100 de agua, 125 veces más viscoso que el agua. (El movimiento browniano, muy lento, queda sin embargo perceptible; algunos días eran necesarios para alcanzar una repartición de estado permanente. Pretendí estudiar la repartición en medio más viscoso aún, pero agregando menos de 5 p. 100 de agua a mi glicerina, los granos se pegaban a la pared y ninguna repartición a régimen permanente era entonces observable. Más tarde saqué partido de esta circunstancia misma, para extender a estas emulsiones viscosas las leyes de los gases(79)). Cambié la densidad aparente de los granos, que, en el agua varía de 1 al quintuple, y que se hace negativo en la glicerina (en este caso la acción del peso cambia de signo acumulando los granos en las capas superiores de la emulsión). En fin M. Bruhat, bajo mi dirección, hizo variar la temperatura, observando sucesivamente los granos en el agua sobrefriada (-9°) después en el agua calentada(60°); la viscosidad era ahora 2 veces más débil que en el agua a 20°, de suerte que en definitiva la viscosidad varió en la relación de 1 a 250.

Pese a todos estos cambios, el valor encontrado para el número de Avogadro es sensiblemente constante, en los límites permitidos por los errores posibles, entre  $65 \cdot 10^{22}$  y  $72 \cdot 10^{22}$ . Mismo si no hubiese ninguna otra información sobre las magnitudes moleculares, *esta constante justificaría las hipótesis intuitivas que nos han guiado*, y se verá sin duda como bien verosímiles los valores que ella asigna a las masas de las moléculas y de los átomos.

Pero, además, el número encontrado concuerda con aquel que había dado la teoría cinética para dar cuenta de la viscosidad de los gases. *Esta concordancia decisiva no puede dejar ninguna duda sobre el origen del movimiento browniano*. Para comprender a que punto esto es sorprendente, es necesario recordar que antes de la experiencia no habíamos ciertamente osado afirmar que la caída de concentración no sería despreciable sobre la débil altura de algunos micrones y que habría dado para N un valor infinitamente pequeño, y que, por el contrario, no habría osado afirmar todavía más que todos los granos no terminarían por reunirse en las cercanías del fondo, lo que habría indicado para N un valor infinitamente grande. Nadie pensará que, en el inmediato intervalo *a priori* posible, se podía obtener por asar los números tan vecinos al número previsto, aquellos para cada emulsión, en las condiciones tan variadas.

*Se hace entonces difícil de negar la realidad objetiva de las moléculas*. Al mismo tiempo, el movimiento molecular se nos ha hecho visible. El movimiento browniano es la imagen fiel, o mejor, es ya un movimiento molecular, como el infrarrojo lo es de la luz. Del punto de vista

de la agitación, no hay más que una diferencia de grado entre las moléculas de nitrógeno disueltas en el agua y las moléculas visibles que realizan los granos de una emulsión. (Bien entendido, estos granos no son las moléculas químicas

donde las uniones son uniones de valencia).

Se ve que *una emulsión es una atmósfera en miniatura*, o más bien, que es esta una atmósfera de moléculas colosales, ya visibles, donde la rarefacción es colosalmente rápida.

**65.- La influencia de la temperatura.**—Tengo que discutir especialmente la forma de como las variaciones de temperatura influyen sobre la repartición del equilibrio dando la prueba que la ley de Gay-Lussac se extiende a las emulsiones. Hemos visto que el equilibrio de una columna de emulsión, como así de una columna gaseosa, resulta del antagonismo entre el peso (que solicita todos los granos hacia el mismo sentido) y la agitación molecular (que los desparrama sin cesar). Esta agitación será débil, esto es decir, en tanto la temperatura sea baja, y más el aplastamiento de la columna bajo su propio peso será marcado.

El aplastamiento, cuando la temperatura desciende, o la expansión, cuando se eleva, se pueden verificar con precisión, mismo sin hacer variar mucho la temperatura. Esto porque esta determinación no exige la determinación exacta, siempre difícil, del radio de los granos de la emulsión. Siendo  $T$  y  $T_1$  las temperaturas (absolutas) en las cuales se trabaja. Según la ecuación de repartición (55) las elevaciones  $H$  y  $H_1$  que en los dos casos correspondan a la misma rarefacción deberán ser tales que se tiene

$$H/T (1 - d/D) = H_1 / T_1 (1 - d_1/D_1)$$

Se ve que si las densidades no cambian, lo que es exacto en primera aproximación, las elevaciones equivalentes estarían en relación inversa a las temperaturas.

M. Bruhat, en mi laboratorio, tuvo la buena voluntad, por mi pedido, de realizar estas experiencias.

La gotita de emulsión estaba colocada sobre la cara superior de una cuba transparente delgada en la cual una corriente líquida (agua caliente o alcohol refrigerado) mantenía una temperatura fija de  $t^0$  (medida por un par termoelectrónico). Por otra parte, el cubre objeto formaba el fondo de una caja plana de una solución de índice conveniente donde estaba sumergido el objetivo de inmersión empleado. Se mantiene esta solución a la temperatura  $t^0$  (verificada por un segundo par termoelectrónico) gracias a un tubo de cobre que la atraviesa, y donde pasa una derivación de la corriente líquida reguladora. La preparación así encerrada permanece forzosamente a la temperatura  $t^0$ .

Las determinaciones hechas entre  $-9^0$  y  $+58^0$ , han verificado, al centésimo, las previsiones. Se ve con que exactitud las leyes de los gases se extienden a las emulsiones diluidas.

**66.- Determinación precisa de las magnitudes moleculares.**—Una serie ya estudiada (radios  $0,212\mu$  y  $13.000$  granos contados a diferentes niveles) me habían dado para  $N$  el valor  $70,5 \cdot 10^{22}$ . Pero la uniformidad de los granos no me pareció suficiente. Por ello recomencé las operaciones, y una serie más precisa (centrifugación prolongada, radios de  $0,367\mu$  y recuento de  $17.000$  granos) me dio para el número de Avogadro el valor probablemente mejor :  $68 \cdot 10^{22}$  con un error posible de algunos centésimos (al menos el triple del error posible sobre el radio del grano).

Los pesos de los diversos átomos se infieren como sabemos.

La teoría de la viscosidad de los gases supuesta exacta, da las magnitudes moleculares con una aproximación, puede ser, de 30 p. 100. Los perfeccionamientos de las medidas no pueden disminuir esta incertidumbre, que tiene su origen en las hipótesis simplificadoras introducidas en los razonamientos. Esto no es lo mismo para las emulsiones, en donde los resultados dependen exactamente de la precisión de las experiencias. Por su estudio sabemos verdaderamente *pesar los átomos*, y no solamente estimar groseramente sus pesos.

**67.- Compresibilidad osmótica.—Extensión de la ley de Van der Waals.**—Las leyes de los gases no son aplicables a una emulsión no diluida (volumen de granos notable en relación al volumen total). Se preguntará si una ley de Van der Waals no se verificaría entonces.

Para responder es necesario poder medir la presión (osmótica) de la emulsión por cada concentración, es decir, conocer su *compresibilidad osmótica*. Yo he observado (1914) que se puede lograr gracias al Principio de Pascal (la diferencia de las presiones osmóticas en dos niveles sostiene los granos suspendidos en estos niveles). Se fotografía una columna de emulsión en equilibrio (realizada entre vidrios verticales bastante cercanos para que los granos no se oculten) Ahora,  $s$  es la sección recta y  $P$  la presión osmótica a un cierto nivel sobre el cual se encuentran  $N$  granos, se tiene  $P_s = N\bar{w}$ . ( $n$ t,  $w$  con rayita arriba). Entonces ya que el peso eficaz  $\bar{w}$  es conocido, se conoce  $P$  para la concentración que da el número de granos entre el nivel considerado y un nivel muy vecino.

René Costantin (Muerto en el campo del honor) hizo las experiencias en mi laboratorio (para esférulas de  $0,66\mu$  entre vidrios distantes algunos micrones). Encontró una ley de Van der Waals, pero con una constante  $a$  negativa (los granos se rechazan). (Esto que expliqué por la electrización tomada en contacto con el agua)(De manera que un fenómeno análogo a la liquefacción no se puede producir.)

Ahora bien, la ley de Van der Waals permite encontrar la molécula  $Nm$  de un fluido ordinario; para una emulsión ( $m$  conocido) ella dará el número  $N$  de Avogadro, René Costantin encontró así  $62 \cdot 10^{22}$ .

La compresibilidad queda mensurable aún para las concentraciones aquellas en que la ley de Van der Waals no se verifica. Veremos el partido que pudo sacar René Costantin (80).

Notas,

Número de densidad molecular (moléculas por  $\text{cm}^3$ )

$$N_0 = P_0 / k T_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ cm}^3$$

$P_0 = 1$  atmósfera

$k =$  constante de Boltzmann  $= 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$

$T_0 = 0^\circ$  Celsius

$1 \text{ at} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$R = 8,314 \text{ J/Mol.}^\circ\text{K}$

$$p \cdot V/T = N_0 \cdot k$$

**Dulong Pierre Louis** (1785-1838). Médico, químico y físico francés.

**Petit, Alexis Thérèse**. (1791-1820), Físico, prof de la escuela politécnica de París. Aceptó la teoría ondulatoria de la luz, abandonó la del calórico y fue firme defensor de la teoría atómica de la química.

## CAPITULO IV

### LAS LEYES DEL MOVIMIENTO BROWNIANO

#### Irregularidad de la agitación

**68.- El desplazamiento en un tiempo dado.**—Es gracias al movimiento browniano que se establece la repartición de equilibrio de una emulsión, tanto más rápidamente cuanto más activo sea este movimiento. Pero esta, más o menos gran actividad, no tiene ninguna influencia en la

distribución final. Así, en las investigaciones precedentes hemos estudiado el estado de régimen permanente, independientemente de la agitación gracias a la cual ella se realiza.

El descubrimiento de las leyes del movimiento browniano es debido a Einstein.<sup>(1)</sup> Por otra parte, aún que la publicación sea posterior, es ciertamente justo citar, en razón de las diferencias de razonamientos, el análisis que Smoluchowski hace independientemente desarrollado en vista del mismo objetivo.<sup>(2)</sup>

Einstein y Smoluchowski caracterizaron de la misma forma la actividad del movimiento browniano. Hasta entonces se estaba esforzando por definir una “velocidad media de agitación” siguiendo así tan exactamente como fuera posible el trayecto de un grano. Las evaluaciones así obtenidas eran siempre de algunos micrones por segundo para los granos del orden del micrón.<sup>(3)</sup>

Pero, tales evaluaciones son groseramente falsas. El enmarañamiento de la trayectoria es tal que la trayectoria notada es siempre infinitamente más simple y más corta que la trayectoria real. En particular cuando el tiempo que separa dos puntos de un mismo grano decrece, la velocidad media de este grano durante este tiempo, lejos de tender a un límite, crece sin cesar y varía locamente en dirección, como se ve de manera simple marcando las posiciones de un grano en el campo claro, de minuto en minuto, después por ejemplo, de 5 en 5 segundos y, mejor aún fotografiando de vigésimo en vigésimo de segundo, como lo hicieron Víctor Henri, Comandon o M. de Broglie, por cinematografía del movimiento. Se ve al mismo tiempo que no se puede fijar una tangente en ningún punto de la trayectoria, y este es un caso donde es verdaderamente natural el pensar de tener estas funciones continuas sin derivadas que los matemáticos han imaginado, y que se las miraba incorrectamente como simples curiosidades matemáticas ya que, la experiencia las puede sugerir.

Cesando entonces, de incomodarse con el trayecto infinitamente enredado que describe un grano durante un tiempo dado. Einstein y Smoluchowski han elegido como magnitud característica de la agitación el segmento rectilíneo que une el punto de partida al punto de llegada y que, en promedio, es evidentemente tanto más grande que la agitación es más viva. Este segmento será el desplazamiento del grano en el tiempo considerado.

(1).- (Ann. der Phys., t. XVII, 1905, p. 549 y t. XIX, 1906, p. 371. Se encontrará la teoría de Einstein en mi Mémoire sur *Les preuves de la réalité moléculaire* (Councell Solvay, Bruxelles, sur *La théorie du rayonnement et les quanta*, Gauthier-Villars, 1912)

(2).- )lo que asignaría a los granos una energía cinética 100.000 veces más débil)

(3).- (Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, juillet 1906, p. 577).

**69.—La actividad del movimiento browniano.**—La observación cualitativa nos da la impresión que el movimiento browniano es *perfectamente irregular* a ángulo recto con la vertical. <sup>(1)</sup>

Si esto es verdadero el desplazamiento medio debe devenir al doble cuando el tiempo se cuadruplica, decuplica cuando se centuplica, en resumen, debe solamente aumentar como la raíz cuadrada del tiempo transcurrido después del punto inicial.

Sea en efecto  $X_1$  la componente sobre un eje horizontal cualquiera del desplazamiento del grano durante un tiempo  $\theta$ , y  $X_2$  la componente durante el tiempo  $\theta$  siguiente. Si hay irregularidad el grano "no es la más de las veces" durante el segundo intervalo de tiempo de lo que el ha hecho durante el primero, en otros términos  $X_1$  y  $X_2$  (en los cuales los valores absolutos medios son iguales) son tanto los cambios para ser del mismo signo que para ser de signos contrarios.

Durante el tiempo  $2\theta$ , son los tiempos de dos desplazamientos, la componente  $X$  es  $(X_1 + X_2)$  y su cuadrado  $X^2$  es  $(X_1^2 + X_2^2 + 2X_1 X_2)$ . La media  $\bar{X}^2$  de este cuadrado se obtendrá dividiendo por  $n$  la suma de un muy gran número  $n$  de expresiones análogas, suma donde se eliminan los dobles productos  $X_1 X_2$  (con frecuencia tanto positivos como negativos y de la misma importancia media) Ella será entonces igual al doble cuadrado medio de la componente del tiempo  $\theta$ . Este razonamiento así generalizado, muestra que durante el tiempo  $q\theta$ , el cuadrado medio  $X^2$  de la componente de desplazamiento debe ser  $q$  veces más grande que durante el tiempo  $\theta$ .

Así el cuadrado medio  $\bar{X}^2$ , y por consiguiente el cuadrado medio  $D^{-2}$  (igual a  $2\bar{X}^2$ , como se ve proyectando sobre 2 ejes rectangulares) del desplazamiento horizontal, son proporcionales a los tiempos. El cociente:  $\bar{X}^2 / t$ , constante para un mismo grano en un fluido dado, (y que es en la misma proporción más grande en la medida que la agitación interna de este fluido es más grande) podrá caracterizar *la actividad del movimiento browniano*.

Ver figura 8 al final del capítulo.

(1).- ) (No es en la dirección de la vertical, a causa de la gravedad, y si a la densidad del líquido donde se mueve el grano)

**70.- Verificación experimental de la irregularidad.**—Tan posible que parece la verificación, ella es útil, y por otra parte muy fácil <sup>(1)</sup>. Es suficiente de señalar en "campo claro" la posición de un mismo grano a intervalos de tiempo iguales. A título de ejemplo, reuní en la figura 8 al lado(1908), donde 16 divisiones representan 50 micrones, 3 dibujos obtenidos trazando las proyecciones horizontales.

Ver Figuras 8 y 9 al final del capítulo.

Ocasionalmente una tal figura, y lo mismo, el dibujo siguiente (fig. 9), donde se han reportado en una escala arbitraria un mayor número

de desplazamientos, no dan más que una idea bien pobre del prodigioso enredo de la trayectoria real. Si en efecto se hace el punteo en intervalos de tiempo 100 veces más cercanos, cada segmento será reemplazado por un contorno poligonal relativamente tan complicado como todo el dibujo entero, y así de seguido. Se ve como se desvanece en semejante caso la noción de tangente a una trayectoria.

De tales punteos se demuestra que, como se previó, que el cuadrado medio  $X^2$  de la proyección sobre un eje es proporcional al tiempo.

Otras verificaciones de irregularidad de la agitación son sugeridas por la extensión, a los desplazamientos de gránulos, de los razonamientos imaginados por Maxwell (35) para las velocidades moleculares, razonamientos que deben aplicarse indiferentemente a los dos casos.

En primer lugar, como las proyecciones de las velocidades, las proyecciones sobre un eje, de los desplazamientos (de esférulas iguales durante tiempos iguales) se deben repartir alrededor de su media (que por razón de simetría, es cero) según la ley del asar de Laplace y Gauss.<sup>(2)</sup>

M. Chaudesaigues, en mi laboratorio hizo los recuentos y los cálculos para los granos de goma guta ( $a = 0,212\mu$ ) que yo había preparado. Los números encontrados para los desplazamientos tenían sus proyecciones comprendidas entre los múltiplos sucesivos de  $1,7\mu$  (que correspondían a 5 milímetros del cuadrículado) eran:

86, 82, 69, 62, 51, 26, 22, 13, 9, 6

mientras que los números calculados eran:

92, 83, 75, 58, 44, 31, 21, 11, 8, 4

Otra verificación más impresionante aún, cuya idea di a Languévin, consiste en transportar paralelamente a ellos mismos los desplazamientos horizontales observados, de manera de darles un origen común.<sup>(3)</sup> Las extremidades de los vectores así obtenidos deberán repartirse alrededor de este origen como las balas tiradas contra un blanco se reparten alrededor de él. Esto es lo que se ve en la figura 10 (al final del capítulo) donde están repartidas 500 observaciones que hice sobre los

granos de radio igual a  $0,367 \mu$ , registrados de 30 en 30 segundos. El cuadrado medio  $e^2$  de los desplazamientos era igual al cuadrado de  $7,84\mu$ . Los círculos trazados sobre la figura son para radios:

$e/4$ ,  $2e/4$ ,  $3e/4$ , etc.

Así el control es cuantitativo y la ley del asar permite calcular cuantos puntos deben colocarse en los anillos sucesivos del blanco. Los números encontrados para estos anillos fueron:

34, 78, 106, 103, 75, 49, 30, 17, 9

mientras que los números calculados eran:

32, 86, 107, 105, 75, 50, 27, 14, 7

Una última verificación se encuentra en el acuerdo constatado de los valores calculados y encontrados para el cociente  $d/e$  del desplazamiento horizontal medio  $d$ , por el desplazamiento cuadrático medio  $e$ . Un razonamiento totalmente parecido al que da la velocidad media  $G$  a partir del cuadrado medio  $U^2$  de la velocidad molecular, muestra que  $d$  es cercano a  $8/9$  de  $e$ . Y de hecho, para 360 desplazamientos de granos teniendo  $0,53\mu$  de radio encontré  $d/e$  igual a  $0,866$  en lugar de  $0,894$  previsto.

Brevemente, la irregularidad del movimiento es cuantitativamente estable y es, sin duda, una de las más bellas aplicaciones de la ley del asar.<sup>(4)</sup>

(1)-- Buena manipulación para debutantes

(2.-)- Es decir que para  $M$  segmentos considerados, hay en acción:

$M$

que tendrán una proyección comprendida entre  $x_1$  y  $x_2$  (el cuadrado medio  $X^2$  se mide como hemos visto)

(3).- Se pasa así a considerar los granos teniendo un mismo punto de partida.

(4).- Esta irregularidad no puede subsistir para los tiempos infinitamente pequeños. El tiempo mínimo de irregularidad (por debajo del cual no hay independencia entre dos desplazamientos sucesivos) es del orden del que sería necesario para que el frotamiento por viscosidad reducido sensiblemente a cero el impulso inicial del grano (al mismo tiempo que, al fin, los choques moleculares le lancen en otra dirección). Se encuentra así por integración de la ecuación de Stokes ( $-m\dot{v} = 6\pi a z dt$ ), para una esférula de 1 micrón en el agua, que el movimiento no es más irregular para los tiempos del orden del 100 milésimo de segundo (o menores) que están actualmente bastante más allá de la posibilidades experimentales de medida.)

## Teoría de Einstein

**70.- Difusión de las emulsiones.**—Se comprende que si el agua pura está en contacto con una emulsión acuosa de gránulos iguales, se producirá gracias al movimiento browniano, una difusión de los granos en el agua por un mecanismo totalmente análogo al que produce la difusión propiamente dicha de las sustancias en disolución. Además, es evidente que esta difusión será tanto más rápida cuanto el movimiento browniano de los granos sea más activo. El cálculo preciso hecho por Einstein, siempre suponiendo solamente que el movimiento browniano es perfectamente irregular, muestra que en efecto una emulsión difunde como una solución<sup>(1)</sup> y el coeficiente  $D$  de difusión se hace igual a la mitad del cociente y veremos que la medida de la actividad de la agitación es

$$D = \frac{1}{2} X^2/t$$

Por otra parte, estamos familiarizados con la idea que, en una columna vertical de emulsión, la repartición de régimen permanente se mantiene por equilibrio entre dos acciones antagónicas, el peso que arrastra sin cesar los granos hacia el fondo y el movimiento browniano

que los desparrama sin cesar. Se expresará esta idea de manera precisa, escribiendo que, para cada capa, el débito por difusión hacia las regiones pobres equilibra el aflujo debido al peso hacia las regiones ricas.

En el caso especial donde los granos son esferas de radio  $a$ , en ellas se puede ensayar de aplicar la ley de Stokes (59) que además yo he verificado para esférulas microscópicas (60) admitiendo además que, a concentración igual, granos o moléculas producen la misma presión osmótica, se tiene así:

$$D = RT / N \cdot 1 / 6\pi\eta z$$

donde  $z$  es la viscosidad del líquido,  $T$  su temperatura absoluta,  $N$  el número de Avogadro. Ya que el coeficiente de difusión es la mitad de la actividad del movimiento browniano, podemos dar a esta ecuación la forma equivalente

$$X^2 / t = RT/N \cdot 1/3\pi\eta z$$

*Así la actividad de la agitación (o la rapidez de la difusión) debe ser proporcional a la temperatura absoluta, e inversamente proporcional a la viscosidad del líquido y a la dimensión de los granos.*

(1) Consideremos un cilindro paralelo a  $Ox$ , teniendo la unidad de superficie por sección recta, y lleno de solución. Supongamos que la concentración tiene un mismo valor para todos los puntos de una misma capa (como se llegará si se superpone con cuidado, agua pura y agua azucarada) El débito  $I$  a través de una capa será, a cada instante, la masa de la materia disuelta que la atraviesa en un segundo, de las regiones ricas hacia las regiones pobres. La ley fundamental de la difusión consiste en que este débito es tanto más grande que la caída de concentración cerca de la capa es más brusca.

$$I = D \cdot (c-c')/(x'-x) \quad \text{o mejor} \quad = -D \, dc/dx$$

El coeficiente  $D$ , que depende de la materia disuelta, es el coeficiente de difusión. Por ejemplo en el caso del azúcar, dire que  $D$  es igual a 0,33/86,400 expresa que, por una caída de concentración mantenida igual a 1 gramo por centímetro, pasa a través de la sección recta considerada, en un día 0,33 gramos de azúcar, esto es 86.400 veces menos por segundo.

Esto recuerda a falta de un razonamiento riguroso, puedo al menos indicar un razonamiento aproximado (igualmente Einstein) que relacione el coeficiente de difusión a la actividad de agitación.:

Sean en un cilindro horizontal  $n'$  y  $n''$  las concentraciones de granos en dos secciones  $S'$  y  $S''$  separadas por la distancia  $X$ . La caída de concentración para la sección media  $S$  será  $[(n'-n'')/X]$  y esta sección  $S$  se dejará atravesar hacia  $S''$ , durante el tiempo  $t$ , por el número de granos  $[D(n'-n'')/X] \cdot t$ . Por otra parte, admitiendo que los resultados sean los mismos si cada grano sufre durante el tiempo  $t$ , sea por la derecha, sea por la izquierda, el desplazamiento  $X$ , se tiene que  $\frac{1}{2} n' \cdot X$  atravesarán  $S$  hacia  $S''$  y  $\frac{1}{2} n'' \cdot X$ , hacia  $S'$ , lo que hace hacia  $S''$  el flujo total

$$(\frac{1}{2}) \cdot (n'-n'') \cdot X$$

de donde resulta

$$(\frac{1}{2}) \cdot (n'-n'') \cdot X = D(n'-n'') \cdot t/X$$

o bien:

$$X^2 = 2Dt \quad \text{que es precisamente la ecuación de Einstein.}$$

**71.—Movimiento browniano de rotación.—** Hasta aquí no hemos pensado más que en cambios de posición de los granos, con su movimiento browniano de translación. También sabemos que un grano gira irregularmente sobre si mismo, al mismo tiempo que se desplaza. Einstein logró establecer, para este movimiento browniano de rotación,

una ecuación comparable a la precedente, en el caso de esférulas de radio  $a$ . Si  $A^2$  designa el cuadrado medio en un tiempo  $t$  de la componente del ángulo de rotación alrededor de un eje<sup>(1)-</sup>, el cociente  $A^2 / t$ , fijo para un mismo grano, caracterizará la *actividad* del movimiento browniano de rotación y deberá verificar la ecuación

$$A^2/t = RT / N \cdot 4\pi a^3 z$$

de suerte que la actividad del movimiento de rotación es como para la translación, proporcional a la temperatura absoluta, e inversamente proporcional a la viscosidad. Pero ella varía en razón inversa al volumen y no más al diámetro del grano. Una esférula de diámetro 10 tendrá un movimiento de translación 10 veces más débil, pero un movimiento de rotación 1.000 veces más débil que una esférula de diámetro 1.

Sin poder indicar aquí la forma por la cual se establece esta ecuación, digamos que ella implica para un mismo gránulo, la *igualdad entre la energía media de translación y la energía media de rotación*, igualdad prevista por Boltzmann (42) y que nosotros verificamos por tanto teniendo éxito al verificar la ecuación de Einstein.

## Control experimental

Tal es en sus grandes líneas la bella teoría de Einstein. Ella se presta a un control preciso, *desde que se sabe preparar las esférulas de radio mensurable*. Yo estaba entonces en condiciones de ensayar este control ya que gracias a Langevin yo tenía conocimiento de la teoría. Como se va a ver, las experiencias que hice fueron dirigidas a demostrar la exactitud.

(1).- (se deberá, para que esta descomposición en tres rotaciones sea legítima, limitarse a las rotaciones que no pasen algunos grados

**72.- Primeras verificaciones de la teoría de Einstein (desplazamientos).**—Al mismo tiempo que el publicaba sus fórmulas, Einstein observó que el orden de magnitud del movimiento browniano de translación parece acordar con su teoría. Smoluchowski, por su parte llegó a la misma conclusión.

Se podrá desde entonces sin duda, afirmar que el movimiento browniano no es, digamos, más que 5 veces más vivo y, cinco veces menos vivo que la agitación prevista. Esta concordancia, bien que imprecisa, constituía una fuerte presunción en favor de la teoría cinética propuesta.

No fue publicada hasta 1908, ninguna medida que agregara la menor información a estas consideraciones de Einstein y de Smolochowski (1). Por el momento se colocó una verificación interesante pero parcial debida a Seddig, que comparó a 17° y a 90° los desplazamientos de décimo en décimo de segundo de los granos

ultramicroscópicos de cinabrio juzgados casi iguales. Si la fórmula de Einstein es exacta, los desplazamientos medios  $d$  y  $d'$  a estas temperaturas  $T$  y  $T'$  (viscosidades 0,011 y 0,0032) tienen para la relación:

$$d'/d = \sqrt{(273+90)/(273+17)} \cdot \sqrt{0,011/0,0032} = 1,12 \times 1,86 = 2,05$$

y Seddig encontró 2,2

Esta evaluación de Seddig prueba al final la influencia de la viscosidad antes que la de la temperatura (7 veces más débil en el ejemplo dado)(1b).

Teniendo los granos de radio exactamente conocido, yo había podido, hacia la misma época, comenzar las mediciones absolutas (2) e investigar si el cociente :

$$t.R.T / X^2 3n_{az}$$

que debe ser igual al número  $N$  de Avogadro de acuerdo a la ecuación de Einstein, tiene un valor independiente de la emulsión y sensiblemente igual al valor ya encontrado para  $N$ .

El queda en los hechos aparentemente asegurado. (3). Un registro cinematográfico de V. Henri (4) vino en efecto a mostrarse desfavorable a la teoría de Einstein. Yo recuerdo este hecho porque yo estaba impresionado de la facilidad con la cual se estaba entonces preparados para admitir que esta teoría debía contener cualquier hipótesis injustificada. Yo comprendo cuanto está en el fondo limitado el crédito que acordamos a las teorías y que veamos los instrumentos más bien que verdaderas demostraciones.

En realidad desde las primeras mediciones se puso de manifiesto que la fórmula de Einstein era exacta.

1.-) Yo no puedo hacer excepción para el trabajo consagrado por Svedberg al movimiento browniano (Z. für Electrochemie, t. XII, 1906, p. 853 y 909; Nova acta Reg. Soc. Sc. Upsala, 1907). En efecto:

1°.- Las longitudes dadas como desplazamientos son de 6 a 7 veces más fuertes, si están correctamente definidas, no marcará ningún progreso, especialmente sobre la discusión debida a Smoluchowski;

2°.- Y lo que es mucho más grave, Svedberg creyó que el movimiento browniano devenía oscilatorio por los granos ultramicroscópicos. Es esto la longitud de onda (?) de este movimiento que él midió y asimiló al desplazamiento de Einstein. Es evidentemente imposible de verificar una teoría fundándose sobre un fenómeno que, supuesto exacto, estaría en contradicción con esta teoría. Yo añado que a ninguna escala el movimiento browniano presenta caracteres oscilatorios.

1.b.-) Se ha dicho a menudo que se ve el movimiento browniano activarse cuando la temperatura se eleva. En realidad, a simple vista no se podrá afirmar nada si la viscosidad no disminuye.

2.-) Comptes Rendus, t. CXLVII, 1908, etc

3.-) Ver por ejemplo Cotton, Revue du mois(1908)

4.-) Comtes Rendus, 1908. El método es correcto y tiene el mérito de ser empleado por primera vez. Yo ignoro que error tienen los resultados.

**3.—Cálculo de las magnitudes moleculares según el movimiento browniano.**—Yo realicé o dirigí muchas series de medidas, cambiando tanto como pude las condiciones, particularmente el tamaño de los granos y la viscosidad. Los granos eran contados al campo claro, el microscopio era vertical, lo que daba los desplazamientos horizontales (por

comparación con un micrómetro objetivo). El recuento fue hecho generalmente de 30 en 30 segundos , a razón de 4 por cada grano.

Yo puse a punto el método (serie 1) con la ayuda de Chaudesaigues, que, por otra parte está cargado (series II y III) de medidas relativas a los granos ( $a = 0,212\mu$ ) cuya repartición en altura no había dado una buena determinación de N. Se utilizó un objetivo seco (dispositivo de ultramicroscopio de Cotton y Mouton). Las series siguientes se hicieron por iluminación directa con el objetivo de inmersión que permite conocer mejor la temperatura de la emulsión (cuyas variaciones importan , a causa de las variaciones de viscosidad que ellas entrañan). Yo hice la serie IV (mástico) en colaboración con M. Dabrowski, la serie VI (líquido muy viscoso , donde X era del orden de  $2\mu$  por 5 minutos) en colaboración con M. Bjerrum. La serie V se relacionó a dos granos muy grandes de mástico de diámetro directamente medido al campo claro., y en suspensión de una solución de urea de la misma densidad que el mástico.

La tabla siguiente donde se lee, por cada serie, la viscosidad z, el radio a de los granos, su masa m y el número aproximado n de los desplazamientos utilizados, resume estas experiencias,

Como se ve, los valores extremos de las masas están en relación superior a 15.000 y los valores extremos de las viscosidades en relación de 1 a 125. Por tanto y cualquiera que fuera la naturaleza del líquido intergranular o de los granos el cociente  $N/10^{22}$  queda cercano a 70 como en el caso de la repartición en altura<sup>(1.)</sup> Esta concordancia prueba la exactitud de la fórmula de Einstein.

<b>100 Z</b>	<b>Naturaleza de la emulsión</b>	<b>Radio de los granos <math>\mu</math></b>	<b>masa m. <math>10^{15}</math></b>	<b>Desplazamientos utilizados</b>	<b>N/10<sup>22</sup></b>
1	1.- Goma guta	0,50	600	199	80
1	II.- Goma guta	0,212	48	900	69,5
4 a 5	III.- Los mismos granos en agua azucarada (35 p. 100) temperatura mal conocida	0,212	48	400	55
1.-	IV.- Mastic.....	0,52	650	1.000	72,5
1,2	V. Granos enormes (Mástico) suspendidos en solución de urea.	5,50	750.000	100	78

125	VI. Goma guta en glicerina(1/10 de agua)	0,385	290	100	64
1.-	VII. Granos de goma gúta bien iguales (dos series)	0,367	246	1.500 120	69 64

Las medidas más precisas (serie VII) se relacionan a los granos más iguales que yo preparé. La preparación y el objetivo (de inmersión) eran sumergidos en el agua, que permite la medición exacta de la temperatura y por consiguiente de la viscosidad. Los radios iluminados muy débiles eran filtrados en una cuba de agua. La emulsión era muy diluida. El microscopio era puesto a punto sobre el nivel ( $6\mu$  por sobre el fondo) entonces, la altura  $h$  es tal que un grano del tamaño considerado tiene la misma probabilidad de ubicarse arriba o abajo de este nivel. Para no ser tentados a elegir granos por asar un poco más visibles (es decir un poco más grandes que la media, yo tomaba el primer grano que se presentaba en el centro del campo. Después desplazaba lateralmente la preparación, tomando de nuevo el primer grano y así de seguido. Yo obtuve así el valor 69. Pero una causa de error me fue señalada por René Costantin <sup>(1b)</sup>. Este joven físico, durante el recuento de la preparación engrosó solamente algunos micrones y notó que la cercanía de un tabique disminuye el movimiento browniano. (La teoría de Einstein admite la ley de Stokes, que supone un fluido indefinido) Observando bastante lejos de las paredes los granos el encontró para  $N$  el valor de  $64 \cdot 10^{22}$ , mejorando bastante poco el recuento. (última serie de la tabla precedente).

(1.-) Se puede adjuntar a estos resultados las medidas posteriores de Zagger (1911) sobre los desplazamientos laterales de gotitas de mercurio echadas en agua. Estas medidas son así interesantes pues se las puede hacer en una sola gota, entonces el radio se obtiene según la velocidad media de caída. Pero esta aplicación de la ley de Stokes a una esfera líquida echada en un líquido exige una corrección (Rybszinski) que llevó a  $75 \cdot 10^{22}$  el valor hallado por Zanger.

1b.-) René Costantin, Muerto en el campo del honor (1916), autor de un Diploma de estudio distinguido (C.R. 1914). Ya dije (n° 67) que el había verificado la extensión a las emulsiones medianamente concentradas de la ley de Van der Waals, teniendo una constante a negativa. Nosotros veremos que hay además la idea de aplicar a las emulsiones de cualquier concentración la teoría de las fluctuaciones de Smoluchowski, esto da un nuevo medio de medir  $N$ , por la medida de las fluctuaciones del número de granos en un pequeño volumen conocido.

**74.- Medidas del movimiento browniano de rotación.—**Vimos que Einstein da para el movimiento browniano de rotación la fórmula

$$A^2/t = RT / N \cdot 4\pi a^3 z$$

donde  $A^2$  designa el tercio del cuadrado medio del ángulo de rotación durante el tiempo  $t$ .

Verificando esta fórmula , se verifican a la vez las hipótesis que figuran en su demostración y que se encuentran cuando se establece la equipartición de la energía, es decir, en el caso actual, la igualdad media de las energías de rotación y de translación.

Pero esta fórmula indica una rotación media de alrededor de  $8^\circ$  por centésimo de segundo para las esferas de  $1\mu$  de diámetro, rotación demasiado rápida para ser percibida (en tanto no se distinguen puntos de referencia sobre esférulas tan pequeñas), y con más fuerte razón escapa a la medida. Y, en efecto, esta rotación no había sido objeto alguno de estudio experimental aún cualitativo.

Yo superé la dificultad preparando y observando muy grandes esférulas A ellas llegué precipitando la resina de una solución alcohólica, no más, como la habitual, por adición brusca de un gran exceso de agua ( esto da granos de diámetro inferior al micrón), pero haciendo muy lenta la precipitación del agua precipitante, Esto es lo que pasa cuando se hace llegar muy lentamente agua pura, por medio de un embudo de punta afilada a una solución diluida de resina en alcohol que ella recibe progresivamente. Una zona de pasaje se establece entre los dos líquidos que se difunden el uno en el otro, y los granos que se forman en esta zona son corrientemente de un diámetro de una docena de micrones. Así llegan ellos rápidamente tanto mas pesados que caen a pesar de su movimiento browniano, atravesando las capas de agua pura donde ellos se lavan, al fondo del aparato, donde no hay más que recogerlos por decantación. Así precipité la resina de soluciones alcohólicas de goma guta o de mástic bajo forma de esferas de diámetro cercano a  $50\mu$ . Estas gruesas esferas tienen el aspecto de bolas amarillas para la goma guta , incoloras para el mástic, hechas de un vidrio sólido que se quiebra fácilmente en fragmentos irregulares. Ellos parecen frecuentemente perfectos y dando a la manera de lentillas una imagen real reconocible de la fuente luminosa que ilumina la preparación (luz Auer por ejemplo). Pero frecuentemente tanto ellas contienen en su interior inclusiones<sup>(1)</sup> puntos de referencia gracias a los cuales se percibe fácilmente el movimiento browniano de rotación.

Desgraciadamente el peso de estos gruesos granos los mantiene sin cesar en las cercanías inmediatas del fondo, donde su movimiento browniano está alterado por la pared. Yo, investigué por disolución de substancias convenientes, de dar al líquido intergranular la densidad de los granos. Una complicación inmediatamente manifestada consiste en que, a la dosis necesaria para suspender los granos entre dos aguas, casi todas las substancias aglutinan estos granos en racimos de uvas, mostrando así de la más hermosa manera el fenómeno de la coagulación , poco fácil de obtener en soluciones coloidales ordinarias (con granos ultramicroscópicos). Para una sola sustancia, la urea, esta coagulación no tuvo lugar.

En el agua a 27 p. 100 de urea yo puse en agitación los grandes granos de mástic (serie V de la tabla anterior). Allí pude medir su rotación.

Para ello registré a intervalos de tiempo iguales las posiciones sucesivas de ciertas inclusiones, esto me permitió entonces, con tiempo, encontrar la posición de la esfera a cada uno de esos instantes, y calcular aproximadamente su rotación de un instante a otro. Los cálculos numéricos aplicados a alrededor de 200 medidas de ángulos hechos sobre las esferas dieron  $13\mu$  de diámetro, dando para N, aplicando la fórmula de Einstein, el valor de  $65 \cdot 10^{22}$ .

La desviación con el valor probable de N se hace inferior a los errores permitidos por la aproximación de las medidas y los cálculos. Esta concordancia es tanto más sorprendente cuanto se ignoraba a priori el orden de magnitud del fenómeno. El volumen de los granos observados es 90.000 veces más grandes que el de los pequeños granos estudiados para la repartición en altura.

(1).- Estas inclusiones no modifican apreciablemente la densidad del grano : en una solución acuosa de urea los granos de mástic se suspenden para el mismo tenor de urea, que los que contienen o no estas inclusiones. Yo discutí , por otra parte la naturaleza de estas inclusiones, hechas probablemente de una parte viscosa encerrando aún una traza de alcohol.

De forma excepcional se llega a que un grano esté formado de dos esferas acopladas a lo largo de un pequeño círculo, resultante evidentemente de la soldadura de dos esferas mientras ellas estaban en tránsito de crecer alrededor de sus gérmenes respectivos. Al doble punto de vista del nacimiento de los gérmenes y de su velocidad de crecimiento, estas apariencias presentan el interés fuera del objeto aquí perseguido.

**75.- La difusión de grandes moléculas.**—Para llegar a establecer las leyes previstas por Einstein, queda por estudiar la difusión de las emulsiones y ver si se alcanza un buen valor de N para la ecuación :

$$N = RT / D\delta\pi az$$

El propio Einstein primero ensayó aplicar esta ecuación a la difusión del azúcar en el agua. Esta extensión supuso : 1° que se puede mirar las moléculas de azúcar como esféricas, y 2° que la ley de Stokes a ellas es aplicable (No se sorprenderá si no se llega al número previsto).

Esto admitido, la ecuación en cuestión , aplicada a 18°, deviene<sup>(1)</sup>:

$$aN = 3,2 \cdot 10^{16}$$

y tendremos N (y a) si conocemos el volumen ( $\frac{4}{3} \pi a^3 N$ ) de las moléculas de la molécula gramo de azúcar en solución. Se podrá suponer igual al de las moléculas al conocido de la molécula gramo sólida. Einstein prefirió calcular a partir de la viscosidad del agua azucarada. Y mostrará a este fin, por un cálculo de hidrodinámica, que una emulsión de esférulas debe ser más viscosa que el líquido intergranular puro y lleva al crecimiento relativo de la viscosidad  $(z'-z) / z$  que es igual al cociente  $v/V$ , por el volumen V de la emulsión, del volumen verdadero v de las esférulas que se encuentran presentes .

Extrapolando al agua azucarada, Einstein calculó así el volumen, en solución, de las moléculas de una molécula gramo de azúcar. De acuerdo al valor de aN, dio (1905) para N el valor de  $40 \cdot 10^{22}$  .

Pero la expresión admitida para el acrecentamiento de viscosidad, no verificada, permanecerá incierto. M. Bancelin, en mi laboratorio, emprendió, algunos años más tarde, la verificación (fácil para nuestras emulsiones de granos calibrados ) y encontró para el acrecentamiento relativo de la viscosidad  $2,7.v/V$  en lugar de  $v/V$

Advertido de este desacuerdo, Einstein notó un error en su cálculo, la fórmula exacta debía ser:

$$(z'-z) / z = 2,5. v/V$$

esta vez en acuerdo suficiente con las mediciones . El valor correspondiente para N deviene entonces  $6,5.10^{22}$  , marcadamente aproximado. Esto nos fuerza a creer que las moléculas son de una forma "rechoncha" y no esféricas y además que la ley de Stokes es aún aplicable (en el agua) para las moléculas sin duda relativamente grandes, pero en fin entonces al diámetro esperado de a más del milésimo de micrón.<sup>(1b)</sup>.

Gracias a la afortunada intuición de Einstein, nosotros aprendimos además, que las moléculas de azúcar en solución son más grandes que en el azúcar sólido (que han conducido para N al valor demasiado grande de  $90.10^{22}$ ) Esto se explica si cada molécula disuelta esta recubierta de moléculas del solvente ( esto es probablemente lo que explica la solubilidad) y está ligada rígidamente con ellas. Marinesco determinó así la importancia de este recubrimiento para diversas magnitudes moleculares en diversos solventes (1925)

(1).- R es en efecto igual a  $83,2.10^6$  , y D a  $0,33/86.400$ . En fin, a esta temperatura ( $273+18$ ), la viscosidad del agua pura intergranular, a la cual se aplica el razonamiento, es  $0,0105$

(1b) Una teoría reciente de Francis Perrin (1934) muestra que la fórmula de Einstein es sensiblemente aplicable a las moléculas elipsoidales, el dominio de aplicación de esta fórmula se extiende más allá de las hipótesis que había permitido obtenerla.

## 76.- Última prueba experimental. La difusión de los gránulos visibles.

—Según su demostración, la ecuación de difusión de Einstein

$$D = RT / N.6\pi az'$$

consecuencia necesaria de la ley de Stokes y de la ley de repartición en altura, puede ser mirada como verificada en el dominio donde yo verifiqué estas dos leyes.

Pero será interesante hacer medidas directas de difusión, si estas medidas extienden este dominio.

Así, cuando León Bruilouin, que entonces debutara en la Investigación (Recherche ) me hizo partícipe de su deseo de completar el control experimental de la ecuación de Einstein estudiando la difusión de las emulsiones, yo le aconsejé y el resolvió aplicar el método siguiente, que utiliza el obstáculo mismo que me había impedido estudiar un régimen permanente de repartición en la glicerina pura, donde los granos se pegan a la pared de vidrio cuando por asar ellos se encuentran. (66, nota).

Consideremos una pared vertical de vidrio que limita una emulsión, en primer lugar de repartición uniforme, de granos de goma guta en la glicerina, el número de granos por unidad de volumen es  $n$ . Esta pared que funciona como perfectamente absorbente, captura los granos que el movimiento browniano lleva a su contacto, de suerte que la emulsión se empobrece progresivamente, al mismo tiempo que el número  $M$  de granos colectados por unidad de superficie va en crecimiento. La variación de  $M$  en función del tiempo determinará el coeficiente de difusión.

La pared observada será la cara posterior del cubre objeto que limita una preparación vertical a temperatura constante, preparación donde el espesor será tan grande para que, durante algunos días de observación, la absorción por el cubre objeto sea tal como si la emulsión se extendiera al infinito.<sup>(1)</sup>

El razonamiento que sigue da aproximadamente el coeficiente  $D$  de difusión.

Sea siempre  $X^2$  el cuadrado medio (igual a  $2Dt$ ), del desplazamiento durante el tiempo  $t$  que corre después de iniciar la experiencia. No habrá, puede ser, un gran error en admitir que la movilidad de los granos cuya distancia inicial a la pared era menor que  $X$  vienen a chocar contra esta pared, donde se reúnen. Su número por unidad de superficie será entonces :

$$M = \frac{1}{2} nX$$

de donde resulta reemplazando  $X$  por  $\sqrt{2Dt}$

$$D = 2M^2 / n^2.t$$

Los granos iguales de goma guta ( $0,52\mu$  de radio), fueron desleídos en la glicerina de manera de realizar una emulsión diluida uniforme conteniendo  $8.10^8$  granos por centímetro cúbico la difusión se produce en un termostato a la temperatura de  $39^\circ$  para la cual la viscosidad de la glicerina intergranular era 165 veces la del agua a  $20^\circ$ . Se fotografía todos los días una misma porción de la pared donde se fijan los granos y se comparan estos granos sobre las fotografías. Seis preparaciones se siguieron, cada una durante varios días.<sup>(1b)</sup>

El examen de las fotografías mostró que el cuadrado del número de granos fijados es proporcional al tiempo. El coeficiente  $D$  se encontró igual a  $2,3 \cdot 10^{11}$  para los granos empleados, que corresponden a una difusión 140.000 veces más lenta que la del azúcar en agua a  $20^\circ$  El valor calculado para  $N$ , que debe ser igual a  $RT / D,6\pi r^2$  era  $69.10^{22}$ .

1.-) Los granos, más ligeros que la glicerina, caen lentamente (alrededor de 1 milímetros cada dos semanas a la temperatura de las experiencias). Ella no influye sobre  $M$  si la preparación es tan alta por que la superficie estudiada queda entre las capas inferiores privadas de sus granos por esta ascensión y las capas superiores donde los granos se acumulan.

1b.-) Leon Brillouin examinó así las preparaciones mantenidas en el hielo fundente donde la viscosidad de la glicerina es más que 3.000 veces la del agua. El movimiento browniano parece entonces detenerse. El subsiste por cuanto las fotografías sucesivas muestran que el número de granos pegados sobre la pared crece con los tiempos de manera razonable, sin que sea posible atender mucho tiempo para hacer medidas precisas.

**77.—Realidad molecular.**—De este modo, las leyes de los gases perfectos, y la teoría cinética de Einstein se aplican en todos sus detalles a las emulsiones diluidas, que dan una base experimental sólida a las teorías moleculares. El dominio de verificación parece considerable si se reflexiona :

Que la naturaleza de los granos ha variado (goma guta, mástic);

Que la naturaleza del líquido intergranular ha variado (agua pura, agua conteniendo un cuarto de urea, o un tercio de azúcar, glicerina al 12 p. 100 de agua, glicerina pura);

Que la temperatura ha variado (de  $-9^{\circ}$  a  $+58^{\circ}$ );

Que la densidad aparente de los granos ha variado (de  $-0,03$  a  $+0,30$ )

Que la viscosidad del líquido intergranular ha variado (en la relación de 1 a 330)

Que la masa de los granos ha variado (en la relación de 1 a 70.000) como también su volumen ( en la relación de 1 a 90.000)

Este estudio de las emulsiones diluidas ha dado para  $N/10^{22}$ , 68 en la repartición en altura, 64, para los desplazamientos de translación; 65 para las rotaciones; 61 para las difusiones; valores a los cuales conviene unir el de 62 obtenido (67) para las emulsiones medianamente concentradas.

Sea en promedio:

$$N = 64. 10^{22}$$

la incertidumbre podrá ser de algunos centésimos. El acuerdo con lo que da la teoría cinética aplicado a los gases monoatómicos (49) es sorprendente.

Hemos visto que otros fenómenos traen a nuestra escala la existencia de los mismos granos de la materia, y que se les puede así pesar.

Pero al punto al que nosotros hemos llegado, es ya difícil dudar de la realidad de estos granos, moléculas o átomos, que yo repito, no están mucho más allá de lo que puedan llegar nuestros sentidos. Sería sin embargo mucho más precioso percibirlos directamente, sin necesidad de razonamientos, por terminantes que sean ellos.

**78.- Películas monomoleculares.**—Si no se está aún convencido, se puede al menos percibir y muy simplemente, las hojas de “tapiz” hechas de una sola capa de moléculas, y por tanto sin apilar en hojas estratificadas una estructura periódica y discontinua.

Esto es lo que mostré (1913) estudiando al microscopio en luz reflejada , pequeñas láminas de “agua de jabón” (es decir, soluciones de oleatos o colofonatos o gutatos, en agua o en la glicerina eventualmente adicionada de una fuerte proporción de azúcar).

Todo en primer lugar, se observan las coloraciones continuas de las pompas de jabón. Pues la capa “se organiza” en placas cada una de

un tinte bien uniforme ( de espesor constante), de contorno neto, (marcando una discontinuidad de espesor de una placa a la otra) y circular (lo que prueba la fluidez, por otra parte manifiesta bajo la acción del soplado, que incidentalmente deposita sobre las placas, gotitas que agita un vivo movimiento browniano “a dos dimensiones” más activo para las placas más finas); no hay sin embargo, probablemente agua en estas capas , porque las materias colorantes o fluorescentes expresamente disueltas en agua de jabón no penetran prácticamente y quedan en el líquido en exceso que es expulsado hacia la periferia o se reúne en gotas esféricas en los puntos de intersección de los contornos. La fotografía reproducida (fig 11, a1 final del capítulo) da idea de estas apariencias.

Las dos más finas de estas capas, muy poco reflejantes , se identifican sin duda con las dos clases de manchas negras de las pompas de jabón, tan fácilmente observables, que Newton hace mucho tiempo había señalado. <sup>(1)</sup>

Aplicando la teoría clásica de la reflexión de una luz monocromática reflejada normalmente por una capa fina, y comparando fotométricamente las luces reflejadas por la placa estudiada y por una de las placas (espaciada igual a un múltiplo impar del cuarto de longitud de onda )que reflejan la mayor parte de la luz, yo medí los espesores de diversas placas, y Wells (en mi laboratorio) a continuado estas mediciones con una gran precisión.

La más negra (estudiada por Wells solo en las medidas que el débil brillo de esta lámina hace difíciles) de un espesor de 4,5 milimicrones <sup>(1b)</sup> El espesor de la placas cercanas , de menos en menos negras, vale exactamente 2, 3, 4 veces, y siempre un múltiplo entero de veces, este espesor de 4,4 milimicrones. Devienen difícilmente distinguibles las unas de las otras en las cercanías de el brillo máximo (espesor del cuarto de longitud de onda) las placas se colocan de nuevo fuertemente las unas sobre las otras con un espesor cercano a la semi longitud de onda con las diferencias de espesor entonces de nuevo fácilmente medibles y recuperando el espesor de 4,4 milimicrones. Y así continuando.

En luz blanca de bellas coloraciones uniformes con borde neto, aparece el espectro del color blanco (espectros estriados) cuando el espesor crece, y pudiendo seguir hasta 15<sup>a</sup> orden y más allá.

*Esta experiencia muestra al mismo tiempo, que la discontinuidad de la materia, la periodicidad de la luz.*

El apilamiento por hojas idénticas caracteriza una estructura cristalina (aquí el jabón líquido anisótropo que expulsó el agua en exceso). René Marcellin <sup>(1c)</sup> pudo ir más lejos en este sentido, extendió (1914) estas observaciones a las láminas , esta vez a los bordes rectilíneos , de cristales tales como la mica , cuya estructura periódica por capas moleculares superpuestas (Bravais) es así directamente percibida.

(1) La más fina (la más negra se ve comúnmente formarse por paso lento del líquido de un a pompa de jabón hacia la parte inferior, es muy estable : Dewar, operando al abrigo del polvo y de los remolinos de aire, pudo conservar muchas mas pompas de muchos decímetros de diámetro hechas más que a los  $\frac{3}{4}$  por la mancha negra con su borde neto.

(1b).- Doble del espesor traído por Marcellin (32) para un film saturado de ácido oleico sobre el agua. Esto es que precisamente el agua de jabón está recubierta de un tal film : el alcanfor no se agita más , la tensión superficial (disminuye la movilidad de este en el agua) es un poco mayor en el agua grasa, además, yo mostré (1914) que una corriente de aire que se hace borbotear termina por arrastrar con las burbujas formadas todo el ácido oleico, dejando en definitiva el agua alcalina con una tensión superficial cercana a la del agua pura. Se concuerda pues que en una lámina vertical de agua de jabón el líquido se fluye entre los films que recobran las dos caras hasta que se unen unas contra las otras. Y nosotros retomamos 2,2 milimicrones para la dimensión (perpendicular a la película) de la molécula de ácido oleico, como lo había encontrado Marcellin suponiendo unidas las moléculas de la película saturado, levantando como un bastón (langmuir) perpendicularmente al agua , sobre el cual se une el grupo ácido (soluble, en tanto que el resto de la molécula es rechazada).

Yo presumo que la lámina elemental de las capas estratificadas se compone, a la manera de un emparedado, de 2 capas de oleato fijadas la una con la otra por una capa de moléculas de agua de espesor despreciable : este tapiz monomolecular de bioleato hidratado.

(1c).- Muerto en el campo del honor.

## CAPITULO V

### LAS FLUCTUACIONES<sup>(1)</sup>-

#### Teoría de Smoluchowski

La agitación molecular, revelada por el movimiento browniano, se traduce en otras consecuencias que consisten igualmente *en un régimen permanente de desigualdad variable en las propiedades de las porciones microscópicas de una materia en equilibrio*. Se puede llamar *fenómeno browniano* todo fenómeno que tenga esta característica.

**79.—Fluctuaciones de densidad (gas).**—Ya hemos señalado uno de los fenómenos (51) hablando de las desigualdades térmicas ciertas, pero muy débiles que se producen espontáneamente y continuamente en los espacios del orden del micrón, y que son en definitiva, un segundo aspecto del movimiento browniano en si mismo. Estas fluctuaciones térmicas serían del orden del milésimo de grado para estos volúmenes. <sup>(2)</sup>-

Lo mismo que la temperatura o la agitación, la densidad de un fluido en equilibrio debe variar continuamente de lugar en lugar. Un micrón cúbico, por ejemplo, contendrá tanto mas o tanto menos moléculas. Smoluchowski calculó (1904) para un volumen  $v$  que contiene por asar  $n$  moléculas aunque el contendría  $n_0$  si la concentración era

rigurosamente uniforme, la fluctuación de densidad está definida por el cociente  $(n-n_0) / n_0$ .

El mostró por el cálculo de probabilidades, que en un gas o una solución diluida, el valor absoluto medio de esta fluctuación debe ser igual a  $\sqrt{2/\pi}n_0$ . Se ve que para la densidad llamada normal, esta desviación media en un centímetro cúbico es del orden del 10.000 millonésimo y deviene del orden del milésimo para los más pequeños cubos resolubles al microscopio. Cualquiera que sea la densidad del gas, esta desviación media será, por ejemplo, de alrededor de 10 p. 100 si el volumen considerado contiene 60 moléculas. Será entonces medible para las emulsiones diluidas donde, en efecto, la fórmula de Smoluchowski se verifica (Svedberg, 1910)

(1).- El lector que quiere conocer las teorías de las cuales este capítulo da solamente un resumen podrá recurrir a mi exposición sobre las pruebas de la realidad molecular (Cosejo solvay 1911), Editorial Gauthier-Villars.

(2).- Según una evaluación de Einstein, sacada, como las fórmulas que nosotros hemos verificado, de la teoría cinética de las emulsiones.

**80.- Fluctuaciones de densidad (cualquier fluido).**—Dejando de limitarse a sustancias diluidas, Smoluchowski ha tenido éxito, un poco más tarde (Acad. des Sc. de Cracovia, 1907) al calcular el cuadrado medio de la fluctuación para un fluido de concentración cualquiera. Este cuadrado medio para un volumen  $\varphi$  es sensiblemente igual a :

$$--RT/N\varphi v_0 \quad dv/dp$$

$dv/dp$  designan la compresibilidad (isoterma) y  $v_0$  el volumen específico del fluido.

Hemos visto (67) que para encontrar la ley de compresibilidad (osmótica) de una emulsión uniforme en función de la riqueza en granos , es suficiente fotografiar una sección vertical de la emulsión : la concentración en granos en cada nivel está dada en este hecho, y el número de granos suspendidos por encima de este nivel dan la presión (osmótica).

Esto es así sobre cubas verticales de algunos micrones de espesor, que René Costantin había podido verificar, para los niveles donde las leyes de los gases devienen inaplicables, la ley de Van der Waals

Pero, esta ley aún deviene inaplicable para los niveles más profundos. René Costantin constató, que  $1/v_0 \quad dv/dp$  resulta conocido y por tanto la fórmula de Smoluchowski queda verificada. Ella se verifica en efecto, a toda profundidad , y da, por un método enteramente nuevo el excelente valor de N:

$$60.10^{22}$$

Así como el movimiento browniano, las fluctuaciones de concentración nos demuestran la estructura molecular de la materia.

**81.—Difusión de la luz por los fluidos.**—Una teoría de lord Rayleigh había fijado la cantidad de luz difundida en un haz luminoso dado, por una pequeña partícula transparente sumergida en un medio de índice diferente. Esta difusión es tanto más grande cuanto la luz incidente es más refractiva. En luz blanca, la luz difundida será entonces azulada, este es en efecto el caso. De hecho, tanto más precisa, cuanto más cercana es la longitud de onda de la luz incidente con el tamaño de la partícula, la intensidad de la luz difundida es inversamente proporcional a la cuarta potencia de esta longitud de onda, pero proporcional al cuadrado del volumen de la partícula y al cuadrado de la variación relativa del índice.<sup>(1)</sup>

Si, como se llega precisamente en el caso de las fluctuaciones de la densidad, la partícula que desvía la luz está hecha de la misma sustancia del medio que la rodea, esta variación relativa del índice es proporcional a la variación relativa de la densidad,<sup>(2)</sup> es decir que esta fluctuación  $(n-n_0) / n_0$  cuyo valor cuadrático medio nos ha dado Smoluchowski. Agregando todas las intensidades así dadas separadamente por pequeñas parcelas se compone un volumen notable de fluido, Keesom a encontrado, como intensidad  $i$  de la luz difundida por un centímetro cúbico de fluido al ángulo recto de los rayos incidentes:

$$i = (\pi^2 \cdot RT/18 \lambda^4 N) (\mu_0^2 + 2)^2 (\mu_0^2 + 2)^2 / -v_0 \delta p / \delta v_0$$

designando por  $\mu_0$  el índice de refracción (medio) del fluido para la luz considerada de longitud de onda  $\lambda$  (en el vacío)

Todas las cantidades que figuran en esta ecuación son mensurables, salvo  $N$ ; ella permitirá entonces verificar la teoría de Smoluchowski y Rayleigh, y dar  $N$  por medios nuevos. Esto es lo que nosotros vamos en primer lugar a mostrar, cuando el fluido es un gas.

(1).- En ángulo recto con la luz incidente, esta intensidad está dada por la expresión  $2\pi^2 \varphi^2 / \lambda_0^4 (\mu - \mu_0 / \mu_0)^2$

$\varphi$  designa el volumen,  $\lambda_0$  la longitud de onda en el medio exterior a la partícula,  $\mu_0$  y  $\mu$  los índices de refracción en el medio y en la partícula.

(2).- He aquí el resultado de la ley de refringencia según la cual, para un fluido  $(\mu^2 - 1) / d (\mu^2 + 2)$  es constante.

**82.—Difusión de la luz por los gases.**— El gas supuestamente es puro, o por lo menos, si se trata de una mezcla, los componentes deberán tener el mismo poder refringente (como pasa con el aire), de suerte que las fluctuaciones de composición tendrán una influencia despreciable en relación a las fluctuaciones de densidad. En este caso, en consecuencia de la ley de Mariotte, el producto  $(-v_0 \delta p / \delta v_0)$  deviene igual a  $1/p$ ;

por otra parte, el índice de refracción es muy cercano a 1, se puede reemplazar  $(\mu_0^2 + 2)$  por 3 y la ecuación de Keesom deviene:

$$i = (\pi^2 RT/2\lambda^4 N p) (\mu_0^2 - 1)^2$$

Esta intensidad de la luz emitida lateralmente por un centímetro cúbico de gas es extremadamente pequeña, en razón de la débil refringencia de los gases ( $\mu_0^2$  es muy poco superior a 1). M. Cabannes ha logrado medir con precisión la débil luz difundida lateralmente por una pequeña región de un

gas puro (argo) donde se forma la imagen de un arco eléctrico. El así encontró (1922) para N el valor de  $65.10^{22}$ .

**83.- El azul del cielo.**—Una iluminación menos intensa pero, que abarca un volumen enorme de gas, y puede por tanto, producir una difusión lateral muy notable, es la que el sol produce en la atmósfera. Y Lord Rayleigh había desarrollado en 1899 la idea por la cual se explica, puede ser, la luz azul que nos viene del cielo durante el día y por tanto el color tan familiar revelará de hecho sorprendente, la estructura molecular de la atmósfera. El había recordado en primer lugar, que un rayo de luz es visible cuando atraviesa el aire cargado de polvo. El fenómeno subsiste cuando el polvo se hace de más en más fino, pero la luz difractada vira al azul, y además es polarizada en el plano que pasa por el rayo incidente y el ojo del observador.

Extrapolando esta observación, Rayleigh supuso que mismo las moléculas se comportan como el polvo aún perceptible al microscopio y que es este el origen de la coloración azul del cielo. De acuerdo con esta hipótesis, la luz azul del cielo, observada en una dirección perpendicular a los rayos solares está fuertemente polarizada. El resto no es más que una difracción por el polvo propiamente dicho, porque el azul del cielo es apenas debilitado cuando se elevan 2.000 metros o 3.000 metros en la atmósfera bien por encima de la mayor parte del polvo que mancha el aire en las cercanías del sol. Se concibe que hay así un medio de contar las moléculas difractantes que nos hacen visible una región dada del cielo, y por consiguiente un medio de obtener N.

Sin limitarse a esta concepción cualitativa, Rayleigh, que había desarrollado a este fin su teoría de la difusión lateral de la luz, había entonces calculado la relación que debe existir, en su hipótesis, entre la intensidad de la radiación solar directa y la difundida por el cielo. De forma precisa, supongamos que se observa el cielo en una dirección en la cual la distancia cenital es  $\alpha$  y que hace un ángulo  $\beta$  con los rayos solares; la iluminación  $e$  y  $E$  obtenida al foco de un objetivo sucesivamente apuntado hacia esta región del cielo y hacia el sol debe estar para cada longitud de onda  $\lambda$  en la relación:

$$e/E = \pi^3 \omega^2 M p/g [(1 + \cos^2 \beta) / \cos \alpha] [(\mu^2 - 1)/d]^2 1/ (\lambda^4 \cdot N)$$

$\omega$  designa el semidiámetro aparente del sol,  $p$  la presión atmosférica,  $g$  la aceleración de la gravedad en el lugar de observación,  $M$  la molécula gramo del aire (28,8 g),  $[(\mu^2 - 1)/d]$  el poder refringente del aire, y  $N$  la constante de Avogadro. Esta fórmula se obtiene agregando las intensidades de la luz difractada por las moléculas individuales (supuestas distribuidas de manera perfectamente irregular)

Es esta precisamente la fórmula que se vuelve a encontrar (para  $\beta = 90^\circ$ ) aplicando la fórmula de Keesom como lo hizo observar Einstein: las dos teorías se reúnen.

Se ve que el extremo violeta del espectro debe ser 16 veces más difractado que el extremo rojo (donde la longitud de onda es dos veces más grande), y de allí corresponde bien al color del cielo. (que ninguna otra hipótesis ha podido explicar).

La fórmula precedente no tiene en cuenta la luz reflejada por el sol. La claridad del cielo sería doblada por un sol perfectamente reflejante (esto equivaldría a iluminar el aire por un segundo sol) . Por un sol enteramente cubierto de nieve o de nubes, el poder reflejante estaría poco alejado de 0,7 y el resplandor sería 1,7 veces aquel que tendría el sol sólo. Esto enturbia las medidas de una imprecisión notable.

El control experimental debe ser realizado a una altura suficiente para evitar las perturbaciones debidas al polvo. La primera indicación de tal control ha sido obtenido por Lord Kelvin de antiguas experiencias de Sella que en la cima del monte Roso, comparó al mismo instante la claridad del cielo para la altura  $40^\circ$  y la claridad del cielo en el cenit, y obtuvo una relación igual a 5 millones. dando para  $N.10^{22}$  un valor comprendido entre 30 y 150, del orden de magnitud esperado.

Bauer y Moulin, con un aparato de comparación espectrofotométrico , hizo algunas medidas en el monte Blanco, medidas que dieron para  $N.10^{22}$  los números comprendidos entre 45 y 75. Más recientemente las medidas de Fowle han dado (cálculos rectificadas por Cabannes) de 60 a 65.

Brevemente no hay duda que la teoría de Rayleigh se verifica y que la coloración azul del cielo es uno de los fenómenos por los cuales se traduce a nuestra escala la estructura discontinua de la materia.

**84.- Opalescencia crítica.**—Smoluchowski había ideado, entonces inesperado, que se podría explicar cuantitativamente por su teoría la opalescencia<sup>(1)</sup>- hasta la misteriosa, que todos los fluidos manifiestan en las cercanías de su estado crítico. Opalescencia estable que traduce un estado permanente de fina heterogeneidad en el fluido, Smoluchowski a visto en este fenómeno una consecuencia de los valores elevados de la compresibilidad cerca del estado crítico ( la tangente de cada isoterma es, en esta región poco inclinada sobre el eje de los volúmenes) (y ella deviene paralela al punto crítico con, en este punto compresibilidad infinita). Dos masas fluidas pueden entonces, en esta región , estar cerca en equilibrio de contacto, aunque sus densidades sean notablemente diferentes. Desde entonces, por fluctuaciones espontáneas podrá formarse continuamente de lugar en lugar los enjambres densos de moléculas de contorno difuso, que no se dispersarán más que lentamente, mientras que por otra parte se conformarán otros enjambres relativamente grandes , que difundirán una luz notable.

La teoría de Smoluchowski fue controlada con el etileno (1908-1911), según la ecuación de Keeson anteriormente indicada en bellas y difíciles medidas de Kamerlingh Onnes y Keesom. La temperatura crítica

(absoluta), es  $(273 + 11,18^\circ)$  las medidas fueron hechas a  $(273+11,93)$ ; a esta temperatura (por la cual la opalescencia es francamente azul), las medidas en luz amarilla (más fáciles) están dadas por centímetro cúbico iluminado, y por una luz incidente de intensidad 1, una intensidad de opalescencia comprende entre 0,0007 y 0,0008. La compresibilidad era conocida por las medidas de Verschaffelt. La fórmula de Keesom da entonces, para el número de Avogadro, un valor cercano a  $75 \cdot 10^{22}$ , en concordancia muy satisfactoria con el valor probable.

Al punto crítico mismo, la teoría se complica y la fórmula de Keesom no es más

válida. Smoluchowski mostró que el valor absoluto medio de la fluctuación en el volumen que en el repartición uniforme contendría  $N_0$  es aproximadamente la inversa de la raíz cuadrada de este número  $N_0$ , cualquiera sea el fluido, este que hace 2 p. 100 en un cubo conteniendo 100 millones de moléculas. Para la mayor parte de los fluidos en el estado crítico, el lado de un tal cubo es del orden del micrón, y, en efecto en el microscopio se percibe la formación continua de los enjambres que se forman y se deshacen, la estructura molecular de un fluido se revela así a nuestra observación.

Consideraciones análogas se aplican (Einstein) a la opalescencia presentada por las mezclas líquidas (agua y fenol por ejemplo), en las cercanías del punto crítico de miscibilidad (con fluctuaciones notables de composición, sobre las diluciones relativamente importantes), pero no, que yo sepa dan lugar a la verificación.

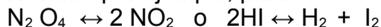
(1).- Un líquido es opalescente, si en el trayecto de no importa que luz visible se hace visible lateralmente (por luz difusa completamente polarizada a ángulo recto de la pincelada luminosa y de la dirección de observación) como se llega por el agua de jabón.

**85.- Fluctuaciones de orientación molecular.**—Se sabe, de acuerdo a Lehman, que existen líquidos anisótropos, que presentan la simetría óptica de cristales uniaxiales, de suerte que una lámina de uno de estos líquidos, observado al microscopio entre un polarizador y un analizador a la extinción, restablece la luz, salvo si la orientación cristalina del líquido es paralela a los rayos que la atraviesan. Sin embargo para esta dirección, la extinción no es rigurosa y se percibe en iluminación intensa, una incesante titilación, un hormigueo luminoso, variando rápidamente de lugar en lugar, y de instante en instante<sup>(1)</sup>. Mauguin, que descubrió este fenómeno browniano, lo explicó por la agitación molecular, que separa sin cesar los ejes de las moléculas de sus posiciones de equilibrio.

Yo no dudo casi que las fluctuaciones análogas se producen entonces de la imantación de los cuerpos ferromagnéticos, donde los imanes elementales están orientados por el “campo molecular” de P. Weiss.

(1)- Esta apariencia es fácil de observar sobre el paraoxianisol, colocado en láminas finas entre dos láminas de vidrio bien limpias (que imponen entonces al eje cristalino la dirección perpendicular a las superficies de las láminas) y mantenida a una temperatura comprendida entre 138° y 165° ( más allá de estas temperaturas hay cambio de estado)

**86.- Fluctuaciones químicas.**—Parece en fin que la existencia de equilibrios químicos implica fluctuaciones en la composición de los fluidos donde se realizan estos equilibrios. Todo equilibrio químico resulta en efecto de la compensación de dos reacciones inversas, transformando una agrupación molecular A en una agrupación A' inmediatamente dispersada y recíprocamente. Como por ejemplo, para



las dos transformaciones inversas se equilibran exactamente , de suerte que en todo espacio a nuestra escala no parece pasar nada.

En realidad las dos reacciones se persiguen(se continúan) y a cada instante se disparan los grupos A en un número inmenso de puntos , en tanto que en los otros puntos se transforma una cantidad equivalente . El equivalente químico de los fluidos tanto como su equivalente físico , no es más que una ilusión que corresponde a un régimen permanente de transformaciones que se compensan. Yo no creo dudoso que se pueda percibir a un aumento suficiente, las fluctuaciones incesantes en la composición química.

La observación o la teoría cuantitativa de este movimiento browniano químico, aún no ha sido estudiado.

## CAPITULO VI

### GRANOS DE ENERGIA

**87.—Radiación isoterma.**—Cuando un fluido llena un recinto isoterma (temperatura uniforme) la agitación molecular, tanto más viva cuanto más alta es la temperatura, transmite de un lugar a otro, próximos, las acciones térmicas. Pero mismo en ausencia de materia intermedia, la temperatura del espacio interior en el recinto queda definida. Por ejemplo, un “termómetro” termina siempre por dar la misma indicación en todo punto interior a un recinto opaco rodeado de agua hirviendo, ya sea que este recinto esté lleno de aire o se encuentre vacío. En este último caso, la acción térmica es forzosamente transmitida al termómetro por una

radiación que, visible o no, es, en sentido general de la palabra, de la luz (que podemos caracterizar la longitud de un rayo saliendo de un pequeño orificio hecho en el recinto).

Este recinto debe ser opaco, en fin, que ninguna influencia se pueda ejercer por radiación entre dos objetos uno interior y el otro exterior al recinto<sup>(1)</sup>. Es a esta condición que todo termómetro interior al recinto atiende y guarda un estado invariable definido. Esto no significa entonces que no pasa nada en la región donde se encuentra el termómetro. Pero la estabilización de la indicación termométrica prueba que esta región no cambia de propiedades, se mantiene en estado *estacionario*, que realmente es un régimen permanente de cambios extremadamente rápidos cuyo detalle nos ocupa, por los espacios y los tiempos que están a nuestra escala, como nosotros dejamos afuera ya la agitación de las moléculas de un fluido en equilibrio.

Este estado estacionario es lo mismo, para una temperatura dada, que el recinto sea grande o pequeño, prismático o esférico, de porcelana o de cobre. Y en ningún punto, ninguna dirección difiere de las otras. Sería notablemente sin efecto disponer lentes o espejos, de cualquier forma que fuera, en el interior de un horno incandescente, no se formarían imágenes distinguiendo unos puntos de otros puntos interiores al horno. Un ojo que pueda subsistir en el recinto no podría distinguir ningún objeto, ningún contorno; y percibiría solamente una iluminación uniforme.

La existencia de un régimen permanente de la radiación isoterma implica la presencia, en todo volumen  $v$ , de una cantidad de energía  $v\Delta$  (con fluctuaciones insignificantes para los volúmenes notables)  $\Delta$  es la densidad de la radiación isoterma, fijada con la temperatura y creciendo con ella. La cantidad de radiación  $\zeta$  que pasa en un tiempo  $t$  de un lado al otro de un elemento plano de superficie  $s$  interior al recinto es evidentemente proporcional al producto  $c\Delta$  de la velocidad  $c$  de la luz por la densidad  $\Delta$ . Si llamamos  $E$  a la cantidad de radiación que pasa, normalmente al elemento  $s$  en un muy pequeño ángulo  $\omega$  de eje normal a este elemento, se encuentra por una integración fácil, que

$$\zeta = \pi E = \pi c \Delta / 4$$

El flujo  $E$ , igual al cuarto de  $c\Delta$ , es la potencia de la radiación isoterma.

En fin el recinto isoterma se llena progresivamente de materia, la radiación evidentemente no desaparecerá, se demuestra que la densidad crece proporcionalmente al cuadrado del índice de refracción del medio.

(2)-

(1)- Es evidente que se podrá hacer marcar tal temperatura dejando un termómetro suspendido en una cavidad interior a un bloque de vidrio transparente, concentrando sobre él con lentes la luz que viene del exterior.

(2)- Ver por ejemplo, Blanc, La radiación (Collect. Armand Colin)

**88.- Cuerpo negro. Ley de Stefan.**—Se puede determinar la densidad  $\Delta$  o la potencia  $E$ , de la radiación isoterma, que llena un recinto de temperatura constante, midiendo la energía que escapa de este recinto por una ventana tan pequeña para que la fuga así provocada no produzca más que una perturbación despreciable en la radiación interior al recinto. Entonces la cantidad que se escapa es igual a  $\zeta$ , s. t. o,  $\pi$ .  $E$ . s. t. o,  $\pi$ . s. t. c.  $\Delta / 4$ , que viene a golpear al mismo tiempo todo elemento igual de superficie de la pared. Esta determinación caracteriza la potencia  $E$  como resplandor o poder de emisión de la abertura practicada en el recinto.

Ninguna dirección puede estar privilegiada. Si entonces se mira a través de la abertura, no se podrá distinguir en el recinto ningún detalle y se tendrá la impresión singular de un torbellino luminoso que no se deja percibir. Si por ejemplo se mira por una pequeña abertura en un crisol incandescente conteniendo un metal en fusión, es imposible ver el nivel del líquido. Esto no es solamente a las bajas temperaturas que no se pueden para nada distinguir en un horno.

Si se hace penetrar en un tal horno un rayo de luz venido del exterior a través de una pequeña abertura, esta luz una vez adentro, se extinguirá por reflexiones sucesivas sobre las paredes y no tendrá ninguna posibilidad de salir en cantidad notable por la abertura. Esta abertura debe ser llamada negra si pensamos que el carácter esencial de un cuerpo negro es la de no devolver la luz que recibe. El poder de emisión del cuerpo negro así definido será dado por el producto  $s.E$  más alto considerado.

Disponiendo frente a frente dos cuerpos negros de este género, de temperaturas  $T$  y  $t$ , de los cuales uno funciona como calorímetro, se podrá medir el exceso de energía enviado de la fuente caliente a la fuente fría, sobre la cual envía la fuente fría a la fuente caliente. Se encuentra así, (ley de Stefan), que el poder emisivo de un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia  $T^4$  de la temperatura absoluta, o lo que es lo mismo

$$\zeta (= \pi E) = \sigma T^4$$

$\sigma$ , designa la "constante de Stefan", cercana a  $6 \cdot 10^{-5}$  que da alrededor para la densidad  $\Delta$  el valor

$$2,5 \cdot 10^{-15} T^4$$

Se ve cuanto el poder emisivo crece cuando la fuente se calienta : doblando la temperatura se multiplica por 16 la energía irradiada.

Esta ley ha sido verificada entre la temperatura del aire líquido y la del hierro en fusión, por estas razones se ve como rigurosa a toda temperatura.

La densidad de la luz en equilibrio térmico para la temperatura  $T$ , extremadamente débil a la temperatura ordinaria, se eleva muy rápidamente.<sup>(1)-</sup>

(1).- Se calcula fácilmente que, a la presión del milímetro de mercurio, y a la temperatura del arco, pasa, a través de un elemento de superficie, tanta energía de radiación como energía cinética.

**88.- Composición espectral de la radiación isotérmica.**—Se puede recibir sobre la hendidura de un espectroscopio una fracción conocida de la luz que se escapa por una pequeña abertura practicada en un recinto isoterma. Se constata entonces que esta luz se comporta como si fuera la superposición de una infinidad continua de luces monocromáticas dando cada una, una imagen de la hendidura. El resultado de estas imágenes (o rayas espectrales) forma una banda continua que es el espectro del cuerpo negro, o aún que da la composición espectral de la radiación isoterma, a la temperatura considerada.

Cada luz monocromática o color simple, (visible o invisible) es al final transportada (como lo muestran los fenómenos de interferencia y de difracción), por las ondas equidistantes, y ella está caracterizada por su longitud de onda  $\lambda$  (distancia entre dos ondas consecutivas) o por su frecuencia  $\nu$  (número de ondas emitidas por segundo); el producto  $\nu\lambda$  es igual a la velocidad  $c$  de la luz.

Eligiendo en el espectro un color ( $\lambda$  y  $\nu$ ); si  $s$  es la superficie de la abertura "negra", la energía de la radiación, medible para la banda espectral que va de este primer color a un segundo poco diferente ( $\lambda + d\lambda$  y  $\nu + d\nu$ ) que se puede indiferentemente escribir  $sJ_\lambda d\lambda$  o  $sJ_\nu X(-d\nu)$  (porque  $\nu$  decrece cuando  $\lambda$  crece) Nosotros diremos que  $J_\lambda$  es relativamente a la longitud de onda, la intensidad del color elegido, y que  $J_\nu$  relativamente a la frecuencia, la intensidad diferente del mismo color. Estas son las derivadas de una misma función (energía de la radiación hasta el color elegido) por relación a dos variables de producto constante, de manera que los productos  $\lambda J_\lambda$  y  $\nu J_\nu$  son iguales.

Si se lleva la longitud de onda  $\lambda$  en las abscisas y la intensidad  $J_\lambda$  en las ordenadas, se obtiene la curva de repartición de la energía del espectro del cuerpo negro en función de la longitud de onda. Esta curva parte de 0 por el extremo infrarrojo y reviene a 0 por el extremo ultravioleta, pasando por un máximo que se desplaza hacia las pequeñas longitudes de onda cuando la temperatura se eleva.

Podemos así llevando  $\nu$  en abscisas y  $J_\nu$  en ordenadas, obtener la repartición en función de la frecuencia. Esta nueva curva parte igualmente de 0 por  $\nu$  y volver, pero yo ya tengo antaño observado que no tomaba cuidado, que a una misma temperatura las dos máximas no correspondían al mismo color: por ejemplo, a 6.000° (sol) el máximo de la curva en longitud de onda cae en el verde aunque el máximo de la curva en frecuencias cae en el infrarrojo (y por ello no tiene sentido decir que la energía solar es máxima en el verde, - o en el infrarrojo).

Wein probó<sup>(1)</sup> que la termodinámica impone una condición necesaria a esta repartición de la energía espectral, condición que puede ser escrita, tomando la frecuencia  $\nu$  como variable

$$J_\lambda = \nu^3 F(\nu/T) = T^3 G(\nu/T)$$

Se ve que la curva de repartición de las intensidades en la radiación isoterma será conocida a toda temperatura , si ella es conocida a una cierta temperatura . Si por ejemplo un punto describe la curva de repartición relativa a T, el punto de abscisa doble y de ordenada 8 veces más grande describe la curva relativa a 2T (con intensidad máxima 8 veces más grande, y frecuencia correspondiente 2 veces más grande)

Planck ha, en fin ha terminado(1900) de resolver el problema de la repartición espectral de la radiación isoterma, encontrando el medio de expresar que, según su definición física , esta radiación está en equilibrio estadístico con la materia a la misma temperatura, esto es decir con los átomos, probablemente constituidos por las oscilaciones eléctricas.

*Así, los granos discontinuos de la materia se traducen en la radiación del cuerpo negro.*

De manera menos analizada pero más simple nosotros vamos a llegar a este resultado siguiendo una vía abierta por Arrhénius en 1889, según un método conforme al espíritu de la química.

(1).- Ver "Iles éléments de la Physique", n° 280, (chez Albin Michel)

**90.- Mecánica química.**—A la escala molecular, una reacción química consiste en esto que, allí donde vienen a reunirse ciertas moléculas a, estas son algunas veces de otras moléculas a' que se separan. Así (  $H_2 + I_2$  ) se puede metamorfosear en (2HI) o,  $N_2 O_4$  en  $2NO_2$  (cada uno de los sistemas a y a' se pueden reducir a una molécula.

Se puede reconocer por ciertas reacciones (por ejemplo por eterificación) que las moléculas a se asocian primero en una molécula transitoria de adición, constitutiva de un compuesto intermediario fugitivo, el cual, después de un cierto tiempo se disocia en moléculas a'. Se prueba que toda reacción plurimolecular se hace así por asociación , seguida de disociación (Kékule, 1860).

La velocidad de una reacción a a' en un medio dado, homogéneo a nuestra escala, esto es decir, el *nacimiento* de los grupos a' (o la *mortalidad* igual de los grupos a ), se definen en la unidad de volumen por el número n de grupo a' aparecidos ( y enseguida dispersados) durante la unidad de tiempo (o mejor , por la derivada  $dn/dt$ ).

Para una masa notable, donde los grupos a existen a cada instante según todas las modalidades posibles esta natalidad N' (o esta mortalidad M ) será proporcional al número de estos grupos a presentes en la unidad de volumen. Es decir:

*Cuando una reacción se produce en un fluido homogéneo definido, su velocidad es proporcional a la concentración del grupo transformable.*

Esta proposición intuitiva, a la que yo creo no formulada aún, contiene la ley llamada de *acción de masa*, que se da ordinariamente bajo

una forma puramente algebraica a la cual nosotros vamos inmediatamente a llegar.

Nos bastará expresar en función de las concentraciones  $c$  de los constituyentes la concentración del grupo transformable. Por una transformación mono-molecular (isomerización o disociación) de un constituyente único, él se identifica con la concentración  $c_1$ . Para una reacción bimolecular entre  $a_1$  y  $a_2$  ella es proporcional a cada una de las concentraciones  $c_1$  y  $c_2$ . De manera general, si el grupo transformable es de la forma  $(n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots)$  se muestra por vía de recurrencia, que esta concentración es proporcional a  $(c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots)$ , de manera que

$$v' = N = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

$k$  es la "constante de velocidad" (ley de acción de masa).

A partir de el agrupamiento formado por la llegada a un mismo lugar de moléculas  $a'$ , se puede metamorfosear (puede ser después de la formación de una molécula de adición) en moléculas  $a'$  que se dispersan, es probable por reversión exacta de este proceso, un grupo a inmediatamente dispersado se puede formar, por la llegada, a un mismo lugar de moléculas  $a'$ . Esta reacción inversa a  $a'$  se realizará con una velocidad:

$$v = N = k' c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

y un equilibrio químico se realizará por las concentraciones tales como se hace:

$$K c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots = k' c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

$K$  constante de equilibrio isotérmico, siendo el cociente  $k/k'$  de las dos constantes de velocidades opuestas.

De tales equilibrios se observa en efecto (por ejemplo entre hidrógeno, yodo, ácido yodídrico) y por cada uno de ellos esta ecuación se verifica, sea en medio gaseoso, sea (con valores diferentes para  $K$ ) en todo medio definido donde se encuentran simultáneamente presentes las agrupaciones  $a$  y  $a'$ .

Estos equilibrios se desplazan con la temperatura según el valor de la energía absorbida (o cedida) por la reacción a  $a'$ . Sea de manera precisa,  $U$ , el acrecentamiento de la energía interna de la unidad molecular gramo, la cual, del estado  $N$  ( $n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots$ ), donde los constituyentes están separados a la temperatura  $T$  en recipientes distintos, ella pasa en el estado  $N$  ( $n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots$ ), a constituyentes igualmente separados, a la misma temperatura<sup>(1)</sup> (por ejemplo  $4\text{HCl} + \text{O}_2$  transformados en  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ ). Así entendido, razonando sobre la transformación reversible que, por compresión o expansión, conduce esta unidad molecular del primero al segundo estado, gracias a las membranas semipermeables a través de una fase mixta en equilibrio conteniendo las moléculas  $a$  y  $a'$ , Gibbs (1875) y después Van't Hoff demostraron por la aplicación de un teorema de termodinámica, (Clausius), que la temperatura actúa sobre el equilibrio químico según la ecuación:

$$(dK/K)/(dT/T) = U/RT$$

En lenguaje ordinario, como  $RT$  es igual a los  $2/3$  de la energía de translación de las moléculas de una molécula gramo (36) eso quiere decir que:

*A un factor numérico cercano, la variación relativa de la constante de equilibrio es a la variación relativa correspondiente de la temperatura absoluta, como la energía de la reacción es a la energía de la agitación molecular.*

Esta ecuación no nos enseña nada sobre la forma como la temperatura influye sobre alguna de las constantes de velocidad cuya constante de equilibrio está relacionada. Es necesario lograr una hipótesis de tipo nuevo.

**91.—Moléculas activadas.**—Las más de las veces, cuando se puede medir la velocidad de una reacción, se encuentra que ella es muy sensible a las variaciones de temperatura, haciéndose por ejemplo tres veces más grande cuando la temperatura pasa de  $15$  a  $25^\circ$ . Como el número y las circunstancias medias de los recuentos moleculares cambian entonces muy poco, esta gran sensibilidad demanda una explicación.

Arrhenius supuso que, en tales casos, las moléculas que reaccionan no son, todas al menos para ciertos constituyentes, aquellas a o a' los constituyentes que nosotros reconocimos y medimos en la mezcla estudiada, y si que estas son formas *activas*, de energía interna muy grande, que pueden tomar estas moléculas; formas activas presentes en la mezcla en proporciones siempre muy débiles (esto hace que ellas se nos escapen), y que crecen rápidamente con la temperatura (lo que explica el crecimiento de la velocidad de reacción).

De manera precisa, la materia que forma una molécula  $a_1$  (en si químicamente inactiva) sería capaz de formar, por absorción de una cantidad  $w_1$  de energía, otra molécula  $\alpha_1$  (pudiendo ser activa) que, si ella no desaparece en cualquier reacción, regenerará rápidamente la molécula  $a_1$  primitiva, expulsando el quantum absorbido.

Las moléculas  $\alpha_1$ , de concentración  $\gamma_1$  son constituyentes de una especie química definida (muy diluida) que manteniéndose así en *equilibrio químico* con la especie conocida cuyas moléculas son  $a_1$  (el equilibrio subsiste prácticamente, mismo si las  $\alpha_1$  desaparecen progresivamente por reacción química, con tal que el débito de esta desaparición sea bastante débil) Si  $\gamma_1$  es su concentración, la constante  $g_1$  de este equilibrio isotérmico debe verificar las ecuaciones:

$$g_1 c_1 = \gamma_1 \quad (dg_1/g_1) / (dT/T) = W_1 / RT$$

donde  $W_1$  es el incremento de energía interna de la molécula gramo  $Na_1$ , que deviene a la misma temperatura,  $N\alpha_1$ . Este acrecentamiento es evidentemente igual a  $Nw_1$ .

Como, por otra parte, el quantum  $w_1$  de activación, intrínsecamente definido, parece ser independiente de la temperatura, la segunda ecuación se integra dando:

$$g_1 = b_1 e^{-w_1/RT}$$

donde  $b_1$  es una constante. Se ve como la concentración  $\gamma_1$  (igual a  $g_1 c_1$ ), de la forma activa, puede crecer rápidamente con la temperatura todo quedando muy débil, tanto que la energía  $W_1$  de activación queda grande en relación a  $RT$ , es decir por relación a la energía molecular.

El razonamiento siempre válido, que nos da la velocidad de una reacción a partir de las concentraciones se aplica ahora a las moléculas  $\alpha$  y  $\beta$  da:

$$N' = \chi \gamma_1^{n_1} \gamma_2^{n_2} \dots = \chi b e^{-(n_1 W_1 + n_2 W_2 + \dots)/RT} \cdot c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

reemplazando  $b$  ( $b_1^{n_1} b_2^{n_2} \dots$ ) y  $\chi$  designando una constante. Nosotros retomamos nuestra fórmula en función de las concentraciones  $c$ , con una constante  $k$  de velocidad explicitada en función de la temperatura.

$$k = B e^{-W/RT}$$

donde  $B$  es una constante y  $W$  otra constante que tiene por significado medir la energía total de activación de la unidad molecular gramo del sistema transformable.<sup>(1)</sup>

La ecuación así obtenida por Arrhénius está bien verificada por la experiencia. (1889)

Así, antes que Planck hubiera considerado los átomos como las vibraciones eléctricas dónde la energía no puede variar si no es de manera discontinua (1900), Arrhénius había dado fuertes razones para creer que la materia que forma una molécula (y sin duda también un átomo) puede existir en diversos estados estacionarios, con energías internas fijas. Es esta una noción nueva, que toma categoría, de manera natural entre las leyes de discontinuidad características de la química.

*La energía interna molecular, como la masa molecular, no puede variar sino lo hace por saltos.*

(1) Si una clase de moléculas se hace directamente activa, ella regirá de la misma manera a toda temperatura, y figurará por un quantum nulo en la fórmula de Arrhénius, siempre válida (la reacción será indiferente a la temperatura, si alguna molécula no debe ser activada).

**92.- Concepción analizada del equilibrio de Arrhénius. Principio de micro-reversibilidad.-** Sin ocuparnos más de las reacciones químicas por las cuales se revela a nosotros la existencia de formas moleculares inestables de gran energía interna, discutiremos el equilibrio entre la especie química estable, hecha de moléculas  $\alpha$  y la especie isómera

inestable compuesta de las moléculas  $\alpha$ , la activación directa  $\alpha a$  es posible por absorción, que suponemos instantánea, del quantum  $w$ .

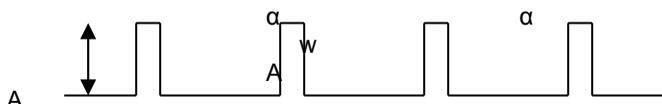


Fig. 12

En la mezcla considerada, puede ser que la forma  $\alpha$  no tenga otro origen posible en cuyo caso, después de un cierto tiempo, ella regenerará directamente la forma estable  $a$  (Fig. 12, donde los tiempos los pongo en las abscisas, y la energía molecular interna en la ordenada).

Se puede igualmente tal vez, que la existencia de otros estados estacionarios complique la serie de las transformaciones. Por ejemplo tal vez la molécula  $\alpha$  (que regenera directamente según una probabilidad definida la forma estable), puede (según otra probabilidad definida) metamorfosearse con expulsión de un cuanto menor  $w'$ , en molécula  $A$  metaestable<sup>(1)</sup>, no pudiendo directamente regenerar  $a$ , pero pudiendo, reabsorbiendo  $w'$  tomar la forma  $\alpha$  (Fig. 13), a partir de la cual, la regeneración  $\alpha a$ , termina siempre por producirse

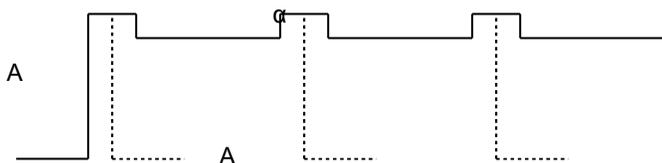


Fig. 13

Admitimos la concepción acabada de microreversibilidad que completa el *Principio de Carnot* y que sin duda es sobretodo debido a Boltzmann (36):

*Todo proceso elemental AB de transformación es, en el equilibrio térmico, exactamente compensado por el proceso BA inverso.*

Este principio impone, cualesquiera que sean los cambios a partir de  $\alpha$ , que el nacimiento de las moléculas que provienen del estado  $a$ , por un cierto proceso, sea exactamente igual al nacimiento de las moléculas  $a$  que provienen del estado  $\alpha$ , por reinversión exacta del proceso.

(1) Imaginemos estas moléculas metaestables, que ya he explicado la luminiscencia y la termoluminiscencia (consejo Solvay, 1925) Francis Perrin mostró que, más durables que las moléculas  $\alpha$ , con una reserva de energía comparable, ellas pueden jugar un rol importante en las reacciones químicas.

**93.—La radiación es uno de los factores que regulan el equilibrio de Arrhénius.—** ¿Así entendido como una activación a  $\alpha$  se puede producir, con absorción del cuanto  $w$ ? Hay necesariamente una intervención exterior capaz de producir este cuanto.

La primera idea que se presenta es atribuir esta intervención al movimiento de las moléculas, un choque no elástico podría generar el cuanto.

Pero si esto es así se pregunta<sup>(1)</sup> si esta activación no es debida a la radiación isotérmica donde se bañan necesariamente las moléculas en equilibrio térmico. Una objeción (Lindeman, Einstein) es que, para las temperaturas accesibles, (digamos inferiores a  $3.000^\circ$ ) y para las concentraciones utilizables (digamos superiores al miligramo por litro) la energía de agitación supera a la de radiación isoterma<sup>(2)</sup>. Voy a resumir ahora la teoría mixta que he propuesto en definitiva (1928).

En primer lugar, admitimos que, si la activación puede ser producida por la agitación molecular ella puede ser también, sería esto en una débil proporción, por la radiación que baña las moléculas. Es esto la extensión de observaciones familiares: se puede calentar las manos al sol como así también mojándolas en agua caliente y, de manera general, un cambio que puede ser producido por conductividad térmica puede ser también producido por irradiación. Escribimos entonces:

$$M_{ac} = mc = (m' + m'')c$$

$m'c$  es la natalidad debida a la agitación molecular y,  $m''c$  la debida a la radiación isoterma, nosotros vamos a buscar la importancia relativa de estas dos causas de activación.

Por extensión de lo que sabemos sobre la absorción que sufre un rayo de luz penetrando en un cuerpo cualquiera, pensaremos que las luces simples que componen la radiación isoterma no son en general absorbibles por las moléculas a, transformables, y que la clase de luz que es activante (probablemente isocroma con cualquier fenómeno vibratorio posible en la molécula) es una luz simple de frecuencia  $\nu$  fijada por la naturaleza de la molécula<sup>(3)</sup>, luz cuya intensidad en la radiación isoterma es  $I_\nu$ .

Nosotros admitiremos además que la probabilidad de metamorfosis por absorción de esta luz activante es proporcional a su intensidad de suerte que:

$$m'' = s \cdot I_\nu$$

el factor  $s$  mide la sensibilidad de la molécula a esta luz.

(1).- Independientemente, Trautz, Jean Perrin, J. Duclaux, Lewis (1906-1917)

(2).- Más exactamente lo que puede actuar no es la densidad de las clases de energía y si su flujo contra la molécula; y los dos flujos son comparables (88, nota) por estas condiciones, a decir verdad extremas para nuestros medios de acción.

(3).- Teniendo en cuenta que ellas son vecinas. Porque si en el vacío o en un gas rarificado, el estado de la molécula a es definido, este estado estable puede ser deformado (efecto Stark) por la proximidad de otra molécula. Y esto permite comprender, en oposición con las líneas de absorción de los gases, las bandas de absorción en los medios densos, constituidos por una serie continua de rayas, correspondiendo cada una a una disposición relativa posible

**94.—Materia y luz en equilibrio. Leyes de Plank y de Bohr.**—Hay una compensación exacta para cada proceso, en las regeneraciones  $\alpha$  a: entre las  $\mu\gamma$  moléculas  $\alpha$  que, en cada segundo regeneran las moléculas  $\alpha$ , hay en  $\mu'\gamma$ , en número igual a  $m'c$ , que aparecen en restitución de la energía cinética del medio; y  $\mu''\gamma$ , en número igual a  $m''c$ , que lo hacen emitiendo la luz de frecuencia  $\nu$ , bañada(desvanecida) en la radiación isoterma, de donde ella ha estadísticamente partido.

Se debe al fin comprenderse bien que se trata de la compensación estadística; una vez activada la molécula olvida el mecanismo que la activó y, que su activación sea de origen cinético o luminoso, con la misma probabilidad, por ejemplo, de una desactivación luminosa.

Las dos igualdades quedan señaladas:

$$\mu' \gamma = m'c \quad \text{y} \quad \mu'' \gamma = m''c$$

implican

$$m' / \mu' = m'' / \mu'' = \gamma / c = be^{-W/RT}$$

de manera que

$$m'' \text{ o, } s I_\nu = b \mu'' e^{-W/RT}$$

Ya que la desactivación luminosa de la molécula no exige energía, su probabilidad podrá ser invariable,  $\mu''$  teniendo un valor  $\mu_0$  independiente de T. Esto dará para T infinito un valor finito de  $I_\nu$ , contrariamente a lo que sugiere la observación y a lo que impone la ley de Stefan<sup>(1)</sup>

Parecerá más probable, siguiendo una intuición debida a Einstein<sup>(2)</sup>, admitir que, si una radiación puede activar una molécula cediéndole energía, ella puede reciprocamente provocar la desactivación de la forma inestable recibiendo esta misma energía, la probabilidad de regeneración provocada será proporcional a la intensidad de la radiación (como en la activación). Si hay por otra parte una probabilidad intrínseca de regeneración espontánea, debemos escribir:

$$\mu'' = \mu_0 + \sigma I_\nu$$

donde  $\sigma$  mide la sensibilidad de la molécula inestable a la luz activa. De suerte que :

$$s I_\nu = b(\mu_0 + \sigma I_\nu) e^{-W/RT}$$

$\mu_0$  no podrá ser nulo (de lo contrario, dividiendo por  $I_\nu$  se encontrará que  $W/RT$  es constante, lo que es un absurdo.

Ya que para toda frecuencia  $\nu$   $I_\nu$  crece indefinidamente con T, la ecuación precedente exige b igual a  $s/\sigma$ , de allí se puede escribir

$$I_\nu = (\mu_0/\sigma) / (e^{W/RT} - 1)$$

Por otro lado si recordamos (89) la ley descubierta por Wein

$$I_\nu = \nu^3 F(\nu/T)$$

encontramos igualando las dos expresiones, y designando por C y H dos constantes, las tres ecuaciones:

$$\mu / \sigma = C u^3 \quad ; \quad W = H u \quad ; \quad = C u^3 / (e^{H u / RT} - 1)$$

La tercera de estas ecuaciones, descubierta (1900) por Planck (siguiendo un razonamiento diferente) da la repartición tan buscada de la energía en la radiación isoterma, aquí como se ha visto gracias al hecho que toda luz simple presente en esta radiación debe poderse cambiar en equilibrio estadístico con las moléculas sensibles a esta luz. Esta ley de Planck, está verificada por la experiencia (Lummer et Pringsheim: entre 1.000 2.000°, para longitudes de onda comprendidas entre 0,5μ y 60μ) con C igual a 4,6.10<sup>-47</sup> y H igual a 0,0040.

La igualdad de W a H (segunda ecuación), descubierta por Bohr (1913) (para el caso particular de los estados estacionarios del átomo de hidrógeno) puede ser que exprese una ley más importante aún:

*El cuanto de activación es el mismo para todas las clases de moléculas que puede activar una misma luz simple.*

Este cuanto es igual al producto h. u de la frecuencia u de esta luz por una constante h universal llamada constante de Planck (igual a H/N, es decir 6,5.10<sup>-27</sup>).

Esta es una condición notable de los intercambios de energía entre Materia y Luz<sup>(3)</sup>.

En fin, la primera de las tres ecuaciones obtenidas nos muestra que, para toda molécula sensible a una frecuencia dada, la mortalidad espontánea de las moléculas activadas es proporcional a su sensibilidad frente a frente con la luz activa.

(1).- El poder emisor del cuerpo negro, igual a la integral  $\int U dv$ , se mide por el mismo número que el aire comprendido entre la curva de las  $\int$  y el eje de las frecuencias. Si, para cada frecuencia,  $\int$  tendiendo hacia un valor finito para T infinito, esta curva tenderá hacia un valor límite, y el aire que el delimita no podrá, como lo exige la ley de Stefan crecer como T<sup>4</sup>.

(2) Einstein razonó sobre un vibrador de frecuencia v, que, sumergido en la luz sincrónica, puede tanto ceder como tomar energía, y que, en la hipótesis de Planck, debe hacerlo por cuantos. Agreguemos que un razonamiento de Langevin hace probable la igualdad de a s: el vibrador "lleno" es tan sensible a la radiación para vaciarse, como el vibrador "vacío" para llenarse.

(2).- Ocasionalmente, se ve que la constante k de velocidad de una reacción (91) se puede escribir:

$$B e^{H(\sum u) / RT}$$

RT

la suma ( $\sum u$ ) es la suma de las frecuencias relativas a las n moléculas de la unidad A transformable.

**95.- La teoría de Planck.**—Es útil tener una idea, aún imprecisa, del razonamiento por el cual Planck logró descubrir la ley de repartición de la energía en el espectro. Imagino en el recinto isoterma, en equilibrio

estadístico con la radiación, los osciladores lineales idénticos coincidentes en una cierta frecuencia y capaces de absorber o de emitir la luz que tiene esta frecuencia. Sea  $\epsilon$  la energía media de estos osciladores lineales (un oscilador tiene 3 grados de libertad tendrá la energía media  $3\epsilon$ ) La electrodinámica de los vibradores a nuestra escala impone entonces, como lo demostró Planck, para la densidad  $\delta$  de la luz simple correspondiente (en equilibrio estadístico con los vibradores) el valor  $8\pi^2\epsilon/c^3$ , de suerte que la intensidad  $I_\nu$ , igual (87) a  $c\delta/4$  debe ser

$$2 \pi^2 \epsilon / c^2$$

Como por otra parte la experiencia muestra que la densidad  $\delta$  se anula para las grandes frecuencias, esto hace que  $\epsilon$  sea más débil para estas frecuencias.

Ahora bien los osciladores lineales en equilibrio con la radiación deben estar igualmente en equilibrio con un gas que llena el recinto a la temperatura considerada. En otros términos, la energía media de oscilación debe ser lo que sería si ella estaba solamente mantenida por los choques de las moléculas de este gas. Ahora bien, hemos tenido la ocasión de decir (43) que, si la energía de oscilación es susceptible de variación continua, su valor medio será igual al tercio de la energía cinética media de una molécula del gas, por tanto independiente del período, de manera que para las grandes frecuencias la densidad de la radiación se hará infinita, esto es groseramente falso.

Por extraño que esto parezca, la energía de cada oscilador no puede variar de forma continua. Planck supuso que ella varía por cuantos iguales, independientes de la naturaleza del oscilador y proporcional a su frecuencia, es decir, de la forma  $h\nu$ , designando por  $h$  una constante.

Entonces no es más exacto que la energía media  $\epsilon$  del oscilador sea igual al tercio de la energía cinética media de una molécula, y el equilibrio estadístico entre las moléculas y los osciladores exige:

$$2 \pi \epsilon = h \nu / (e^{Nh\nu/RT} - 1)$$

de donde resulta para la intensidad  $I_\nu$ , igual a  $2 \pi^2 \epsilon / c^2$  el valor

$$I_\nu = (2 \pi h/c^2)(\nu^3 / e^{Nh\nu/RT} - 1)$$

ecuación que, hemos dicho se verifica con  $2 \pi h / c^2$  igual a  $C$  y  $Nh$  igual a  $H$ .

Una ventaja del razonamiento que se explicita así, salvo justificación,  $C$  y  $H$ , es obtener con  $h$ , el número de Avogadro  $N$ , como igual a  $2 \pi H/c^2 C$ . Se llega así para  $N$  al valor  $62.10^{22}$ , en concordancia maravillosa con los valores ya encontrados. : la radiación isoterma revela el grano de la Materia del hecho que ella está en equilibrio térmico con ella.

**96.- Calor específico de los sólidos.**—Por extensión de la concepción debida a Planck, Einstein dio cuenta de la influencia de la temperatura sobre el calor específico de los sólidos (44). El admitió que, en un sólido, cada átomo que se encuentra un poco separado de su posición de

equilibrio está solicitado por esta posición por una fuerza elástica, se suerte que él vibra entonces con un período determinado. En verdad, como los átomos vecinos vibran también, la frecuencia no es pura, y se debe tener en consideración un dominio de frecuencias más análogo a una banda que a una línea espectral. Pero, en primera aproximación se razona sobre una frecuencia única.

Como por otra parte el oscilador realizado por cada átomo puede vibrar según las tres dimensiones, su energía media es el triple de aquella  $\epsilon$  del oscilador lineal de Planck (de la cual dimos la expresión)

La energía contenida en un átomo gramo será  $N$  veces más grande, y el acrecentamiento, por grado, de esta energía (o calor específico del átomo gramo) será calculable como derivada por relación a  $T$ , de la energía contenida en el átomo gramo. El calor específico así calculado tiende hacia cero (de acuerdo a las medidas de Nernst) cuando la temperatura descende, y hacia  $3R$  o  $6$  calorías (conforme a la ley de Dulong y Petit) cuando la temperatura se eleva. En el intervalo ella representa convenientemente el calor específico experimental.

Esto permite calcular la frecuencia  $\nu$  de la vibración del átomo. Es notable que la frecuencia así calculada concuerda con la que fue prevista por otras propiedades.. Una de ellas es la absorción, acompañada de reflexión metálica (rayos "restantes" de Rubens) de luces de gran longitud de onda sobre cuerpos tales como el cuarzo o la silvina, y que se entiende si la luz está en resonancia con los átomos del cuerpo.

A partir de la compresibilidad de un sólido se puede también (Einstein) calcular la frecuencia de las vibraciones de un átomo separado de su posición de equilibrio. Este cálculo aplicado a la plata, indica,  $4 \cdot 10^{12}$  como frecuencia cuando el calor específico indica  $4,5 \cdot 10^{12}$ .

**97.- Extensión de la noción de activación a las rotaciones.**—Si ahora recordamos que el estudio de los calores específicos de los gases reveló (45) que la energía de rotación de una molécula aislada no puede variar de manera continua seremos llevados a ver, en el pasaje de un estado estacionario de rotación a otro, una clase peculiar de activación.

Nosotros pensamos desde entonces, que el pasaje por un rotador, de un régimen estacionario a otro, se puede hacer con emisión o absorción de un fotón de energía  $h\nu$  igual a la diferencia de las dos energías de rotación. Sea  $I$ , el momento de inercia del rotador : su energía para la frecuencia  $p$  de rotación ( $p$  rotaciones por segundo) es  $\frac{1}{2} I (2\pi p)^2$  o  $2\pi^2 I p^2$ . El cuanto que permite hacer pasar la rotación de  $p_1$  a  $p_2$  rotaciones por segundo será entonces :

$$h\nu = 2\pi^2 I (p_2^2 - p_1^2)$$

Otra condición (100) acabará de fijar el resultado discontinuo de las rotaciones posibles.

**98.- Los fotones.**—Nosotros no vemos ninguna razón para pensar que la absorción de la luz por las moléculas dadas, que en la radiación isoterma

se efectúa a toda temperatura, de manera discontinua, por cuantos que activan estas moléculas, se produce de otra manera cuando un rayo de la misma luz, venido del exterior, viene a golpear a la materia conteniendo estas mismas moléculas.

Si por ejemplo de la luz azul, venida del exterior, es absorbida en una solución a temperatura prácticamente fija, pensaremos que esta luz, de frecuencia  $\nu$ , es absorbida por cuantos  $h\nu$  como es el caso para la luz azul que figura en las radiaciones isothermas de esta temperatura. Pero el número de moléculas activadas podrá volverse entonces mucho más grande

Estas activaciones quedan individualmente las mismas cuando la luz que ilumina viene de más en más débil (como se llega a medir que se agota en su recorrido a través de la materia absorbente) pero se hacen de más en más raras, se producen en distancias de más en más grandes las unas de las otras.

Allí donde se encuentra la molécula que se activa, y por prodigiosamente débil que se haya vuelto la intensidad, el mismo grano  $h\nu$  de energía es absorbido en un volumen minúsculo. Esto no concuerda con la hipótesis en la cual la energía luminosa tendrá una densidad uniforme proporcional a la intensidad. Nosotros estamos conducidos a pensar que, según una idea formulada por Einstein (1913) y en favor de la cual los argumentos se acumularon, una luz simple transporta los granos minúsculos idénticos de energía  $h\nu$ , que llamamos fotones.

Cuando por otra parte estos fotones son sucesivamente detenidos en el curso del pasaje de la luz a través de la materia absorbente, no queda más en el rayo que sea mostrado de manera cualquiera: *toda la energía de la luz está contenida en estos fotones.*

No renunciamos sin embargo a las ondas luminosas que explican, y explican sólo, las interferencias y la difracción: estas ondas no contienen energía; ellas guían por tanto los fotones y los pueden desviar en su paso apoyándose en la materia. De igual manera un proyectil puede ser desviado por un hilo inextensible que le hace girar alrededor de un punto "fijo" (onda) sin el tomar ni dar energía.

**99.- Ondas asociadas a los granos de materia.**—Un fotón se asemeja a un grano de materia en que transporta la energía concentrada en un volumen definido. De la misma manera, según la mecánica relativista (en las cuales las leyes son hoy día ciertas) el transporta en este volumen una masa numéricamente igual al cociente  $h\nu/c^2$  de su energía  $h\nu$  por el cuadrado de la velocidad de la luz. Faltando en fin, para explicar cuantitativamente la "presión de radiación" o empuje de la luz sobre toda pared que la obstaculiza, que este fotón posee una impulsión medida por  $h\nu/c$ .

La analogía es más profunda aún, porque, de acuerdo con una intuición genial de Luis de Broglie, un grano de materia que pasa cerca de

un obstáculo con una velocidad  $v$ , se comporta como un fotón, como acompañado de ondas que le hacen desviar haciéndole apoyarse sobre el obstáculo. Como en el caso del fotón, la longitud de onda del tren de ondas asociadas depende del referencial que forma el obstáculo y, se hace numéricamente igual al cociente de la constante de Planck por la impulsión relativamente a este obstáculo: ella es  $h/(hu/c)$  o  $c/u$  para el fotón y para el grano esta será  $h/mu$ .

Por ejemplo para un átomo de hidrógeno animado de una velocidad del orden del Km/sec, la longitud de onda será del orden del angström, como para los rayos X ordinarios.

Una verificación directa prevista por Luis de Broglie, será obtenida si los granos de materia pueden ser difractados como la luz teniendo la longitud de onda calculada para estos granos (124).

Así, un grano de materia y un fotón son los dos constituidos por una masa "puntual" asociada a las ondas: pero la masa del fotón tiende a cero con su frecuencia en tanto el grano de materia a una *masa intrínseca* mensurable; en correlación con esta diferencia, la velocidad de un fotón con relación a un obstáculo cualquiera es invariable, siendo ella  $c$  de la luz, en lugar que el grano material puede tomar cualquier valor inferior a  $c$ .

**100.—Rotaciones estacionarias posibles.**—La noción de ondas asociadas a un grano de materia permite comprender que, para una molécula, las rotaciones estacionarias posibles forman un séquito discontinuo.

Consideremos el caso simple de una molécula biatómica libre, digamos el hidrógeno, asimilado a una pesa sólida. Pongamos para referencial galileano el que está ligado al centro de la molécula. Si ella gira en este referencial en torno a un eje, este eje permanece invariable en el referencial. Sea  $m$  la masa de cada átomo, supuesto puntual, y sea  $d/2$  su distancia al centro. Admitamos, como Luis de Broglie lo ha hecho en un caso análogo (Átomo de Bohr, 136) que para toda rotación estacionaria posible, la longitud  $2 \pi \cdot d/2$  o,  $\pi d$  de la circunferencia descripta por un átomo vale un número entero  $n$  de veces la longitud  $h/mv$  de la onda asociada al átomo, ley análoga a aquella de los tubos sonoros o de las cuerdas vibrantes<sup>(1)</sup> Entonces las ondas asociadas al átomo se superponen en concordancia exacta, tanto que ellas estarán en discordancia para todo otro período de revolución, esto que veremos como incompatible con la noción de estado estacionario. Así, escribimos:

$$\pi d = nh / mu$$

y como, si  $p$  es la frecuencia de rotación,  $v$  puede ser reemplazado por  $p \cdot \pi d$ , quedando:

$$p = nh / m\pi^2 d^2 = nh / 2\pi^2 I$$

por tanto, para la frecuencia de activación de  $p_1$  a  $p_2$  de acuerdo a la igualdad (97) de  $h$  a  $2 I(p_2^2 - p_1^2)$

$$u = (h / 2 \pi^2 I) (n_2^2 - n_1^2)$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  pueden tomar todos los valores enteros. Así se explica la discontinuidad de las rotaciones estacionarias impuestas por el calor específico de los gases, y entonces la mecánica ordinaria de primera aproximación, que no tiene en cuenta las ondas asociadas a los granos de materia, no podrá rendir cuenta de ello.

(1).- Pero el tubo sonoro es rectilíneo. Una teoría más completa que es a la teoría aproximada lo que la óptica física es a la óptica geométrica, exigirá un retoque, aquí no indicado, de tanto más importante cuanto la rotación es más lenta.

**101.- Fluorescencia.**- Las moléculas que activa, en la materia a temperatura prácticamente definida, un rayo de luz venido del exterior, se desactivan rápidamente. Como, una vez activadas, ellas no recuerdan el mecanismo que las activó, ellas deben activarse según las mismas probabilidades que las que son activadas térmicamente por la agitación molecular o por la radiación isoterma: en particular, ellas sufrirán la desactivación luminosa en la misma proporción, pero como son mucho más numerosas (el rayo luminoso puede ser por ejemplo un millar de veces más intenso que la radiación del mismo color en la radiación interna), sus desactivaciones luminosas, al diluirse en la radiación isoterma constituyen un elemento indiscernible, serán percibidas como luces surgidas de todos los puntos de la trayectoria del rayo excitador: por ello se explica esta *Fluorescencia* que excitan selectivamente en ciertos cuerpos ciertas luces, y que se interpreta así como una suma discontinua de iluminaciones minúsculas idénticas acompañando ciertas desactivaciones<sup>(1)</sup>. (Jean Perrin, 1924).

El *rendimiento de fluorescencia*, por un medio dado, será el cociente del número (mensurable) de los fotones reemitidos, por el número (igualmente mensurable) de los fotones absorbidos. Este rendimiento es perfectamente muy cercano a la unidad. Esto es así que, para cada rayo del doblete D, el vapor muy rarificado del sodio reemite, en todo sentido, todos los fotones absorbidos. Lo mismo en medio líquido (solución alcalina de fluoresceína muy diluida), el rendimiento de fluorescencia puede ser poco inferior a la unidad (Wawiloff). Pero más a menudo este rendimiento es mucho más pequeño.

El brillo de la fluorescencia, después que la irradiación ha cesado, proporcional a la velocidad de desactivación es entonces (94) proporcional a  $(Cu^3 + I_{\nu})$ . Como sino es a temperatura muy elevada (digamos superior a  $10.000^\circ$ ) la intensidad  $I_{\nu}$  de una luz simple visible en la radiación isoterma, queda pequeña vis a vis de  $Cu^3$ , este brillo debe ser prácticamente indiferente a la temperatura.

Después de la irradiación, la concentración de las moléculas activadas decrece a cada instante proporcionalmente a esta misma concentración; el brillo residual que le es proporcional, es de la forma  $ke^{-t/\theta}$ , donde  $\theta$  es la *vida media* de la molécula activada. Esta vida media es entonces calculable según el decrecimiento de la fluorescencia después de la excitación (Becquerel, Gavioli) Ella es también calculable (F. Perrin) según la polarización de la fluorescencia durante la irradiación

(polarización, en efecto, tanto más débil cuanto más tiempo subsista la molécula después de la excitación, lo que le da más tiempo para cambiar su orientación)

Generalmente del orden del cien millonésimo de segundo, la vida media alcanza el orden del milésimo de segundo por las fluorescencias indiscutibles ya que prácticamente insensibles a la temperatura (sales de uranilo: F. Perrin y Delorme)), y puede que para ciertos cuerpos ella sea aún mucho más larga.

(1).-Lo mismo que se observa con frecuencia una banda, y no una línea de absorción, se observan bandas de fluorescencia, y por razones parecidas (93, nota 1). Por otra parte, la regla, dicha de Stokes, según la cual la fluorescencia es a menudo un poco más grave que la luz excitante, se explica teniendo en cuenta las rotaciones moleculares: un cuanto único de activación puede producir de una vez el estado estacionario que forma una molécula en rotación muy rápida y la desactivación se producirá algunas veces en dos etapas, a saber, la detención de la rotación en un choque, después la desactivación propiamente dicha con expulsión de un cuanto desde entonces inferior al cuanto absorbido.

**102.- Fosforescencia.**—Ciertos cuerpos, después de la irradiación, quedan luminosos durante un tiempo que puede llegar a muchas horas. Estos cuerpos, llamados fosforescentes, son generalmente soluciones sólidas diluidas de ciertos “fosforógenos” (tales como sulfuros transparentes conteniendo trazas de cobre o de manganeso, cales calcinadas con algunos milésimos de tierras raras, etc.)

No está excluido que algunos de estos fosforescentes sean fluorescentes de muy larga vida media, pero se debe clasificar a parte aquellos que son sensibles a las variaciones de temperatura. Tal sulfuro, por ejemplo, que brilla débilmente se hace muy brillante en el agua hirviendo, pero oscurece en el aire líquido. De la misma manera, diversos minerales, tales como el espatofluor o el yeso, se iluminan vivamente (después vuelven a oscurecerse) cuando se los calienta a 300°, disipando así en algunos instantes la energía absorbida durante milenios bajo la acción de débiles radiaciones penetrantes. Esto es la *termo luminiscencia*.

Yo hice observar (1925) que este fenómeno revela una diferencia de naturaleza, y no solamente de grado, entre la fluorescencia y esta fosforescencia, verdadera *fluorescencia retardada* que se explica si (fig. 13) la molécula activada  $\alpha$  puede, en lugar de regenerar la molécula estable  $a$ , dar por una desactivación muy incompleta una *molécula metaestable*  $A$ , la cual, recibiendo de la agitación térmica el débil cuanto necesario, puede regenerar el estado inestable  $\alpha$ , que de nuevo engendra  $A$ , y así hasta que en fin, una vez, se produce la desactivación directa  $\alpha a$  (siempre posible a partir de  $\alpha$ ). Si se eleva la temperatura, la agitación térmica  $A\alpha$  se hace mucho más frecuente, lo que agota rápidamente la reserva de moléculas meta estables, y se acompaña con termo-luminiscencia, de la desaparición de cuerpos metaestables engendrados por la irradiación.

### 103.- Participación de la radiación en las activaciones y las reacciones químicas.-

La concepción de la fluorescencia que acabo de exponer me ha permitido responder (1928) a la cuestión planteada (93) sobre la proporción según la cual, en el equilibrio isotérmico, agitación molecular y radiación interna (se prtagent) participan de las activaciones moleculares. Es suficiente observar que, una vez activada, la molécula se desactiva según las probabilidades donde la causa de la activación no interviene. Si entonces *en el medio dado*, el rendimiento, mensurable, de la fluorescencia provocado por una iluminación exterior es digamos de un cuarto esto es que tanto el cuarto de las moléculas que son activadas en el régimen permanente isoterma se desactivan con emisión de luz, y por consecuencia es aquí, en este equilibrio térmico donde, según el principio de microreversibilidad (92), todo proceso de transformación está compensado por el proceso exactamente inverso, el cuarto de las moléculas que se activan lo hacen a las expensas de la radiación interna. Esto es decir que:

*La parte que toma la radiación isoterma necesariamente presente en el seno de un medio de temperatura dada, en la activación puramente térmica de las moléculas de una cierta clase, es igual al rendimiento de fluorescencia medida a esta temperatura, en este medio, iluminado por la luz que puedan absorber estas moléculas.*

En términos precisos,  $\rho$  siendo este el rendimiento de fluorescencia, las natalidades  $m''c$  (debidas a la agitación) y  $m''c$  (debidas a la radiación) son tales que:

$$m''/m' = \rho / (1-\rho)$$

**104.—Inducción molecular.**- Esto no es, al final, por choques, que la agitación molecular activa una proporción importante de las moléculas activadas. Nosotros vamos a entender discutiendo, la influencia de la concentración sobre el rendimiento de la fluorescencia, influencia que nos revelará un nuevo modo de interacción molecular.

Ya Stokes había señalado (1852) que el brillo de una solución fluorescente de espesor fijado, que crece de acuerdo con la concentración, pasa generalmente por un máximo (óptimo de fluorescencia) después decrece y tiende a cero, de suerte que las soluciones concentradas son generalmente oscuras. Esto tiende (Jean Perrin, 1923) a que el rendimiento de fluorescencia a su valor, el más grande para una dilución infinita <sup>(1)</sup> y decrece sin cesar cuando la concentración aumenta. De manera más precisa, el rendimiento de fluorescencia decrece como el exponencial  $e^{-kc}$  donde  $k$  es igual a la inversa de la concentración  $c_0$  que da su brillo óptimo a una capa muy fina de solución (Francis Perrin, 1924).

La proporción de las desactivaciones cinéticas crece por tanto cuando las moléculas estables están en medios más cercanos de las moléculas activadas.<sup>(2)</sup>

Esto sugiere que una molécula activada puede desactivarse en la vecindad de una molécula estable, las dos moléculas reciben entonces un exceso de energía cinética igual al cuanto de activación desaparecido. El fenómeno recíproco (disminución de dos moléculas que se precipitan la una sobre la otra, con activación de una de las dos moléculas) será posible (microreversibilidad). Es esto doble género de interacción que yo llamé *inducción molecular* (1924).

Esta inducción molecular implica una selectividad notable, porque no puede tratarse de interacciones con las moléculas del solvente, interacciones que serían prácticamente las mismas, a fuertes o a débiles diluciones: por ejemplo ya que el rendimiento de la fluorescencia puede lograr la unidad por la fluoresceína, esto es que la fluoresceína activada no puede desactivarse proyectando una molécula de agua, por tanto, recíprocamente (microreversibilidad) ella no puede ser activada por fijar tal molécula.

Una teoría cualitativa es la siguiente (Francis y Jean Perrin, 1924):

Una molécula activada es comparable a un oscilador excitado, cuando este oscilador es a nuestra escala, nosotros sabemos que, si un resonador sincrónico está cercano, la inducción electromagnética desarrolla una corriente, con, según la diferencia de fase, atracción o repulsión; cuando el oscilador es molecular, su energía no podrá variar sino es por cuantos, esto que subsiste de esta inducción electromagnética implicará que hay en el tiempo  $dt$ , una probabilidad  $Adt$  de pasaje del cuanto de activación sobre la molécula vecina (transferencia de activación), y, si las moléculas son móviles, hay una probabilidad  $Bdt$  de transformación del cuanto en energía cinética (*desactivación no luminosa*). La inducción molecular se produce entonces de dos maneras: con brusca transferencia de activación, o con desactivación cinética comunicando bruscamente la impulsión a la molécula desactivada, al mismo tiempo que a una molécula estable idéntica.

Esta última probabilidad parece que debe anularse si el medio se hace absolutamente rígido (entonces probablemente se hace tanto más débil como el medio se hace más sólido y duro). Y en efecto, observé (1923) que tal solución concentrada (por ejemplo esculina en glicerina) oscura a la temperatura ordinaria y brillante fluorescente en el aire líquido (la solución se hace vitrosa) o aún que el brillo de cristales de débil duración (por ejemplo naftionato de sodio a la temperatura ordinaria) crece mucho a baja temperatura al mismo tiempo que la dureza aumenta. He observado que a una misma temperatura (de fusión) y sensiblemente para la misma concentración, el fenantreno líquido, iluminado por la luz que absorbe, queda oscuro, aún cuando el fenantreno cristalizado manifiesta entonces una viva fluorescencia.

La transferencia de activación por salto del cuanto sobre una molécula vecina, la cual no tiene en general exactamente la misma orientación que la molécula desactivada, se traduce (Francis Perrin) por el hecho que la polarización de fluorescencia disminuye en tanto la concentración crece. Se puede así asegurar que esta transferencia brusca es frecuente para las distancias que pueden llegar al centésimo de micrón, muy superiores a los diámetros moleculares, de manera que esta transferencia no tiene relación con un choque (en la misma proporción que la impulsión de cada molécula no puede entonces tener una variación apreciable).

Es posible que la desactivación cinética se produzca en promedio a distancia mucho más débil, cada cuanto saltando de molécula en molécula hasta que el llega a una molécula muy cerca de otra, la probabilidad Bdt de desactivación cinética será entonces más grande (Francis Perrin, 1931)

En todos estos casos, la interacción molecular no tiene la naturaleza de un choque : y, recíprocamente, al contrario de lo que se pensaba, las activaciones cinéticas no son debidas a los choques.

(1).- Hecho general establecido en mi laboratorio por Lepine(1914)

(2) Esto no es el acercamiento entre moléculas activadas que intervienen, porque, para una solución dada, el rendimiento de fluorescencia es independiente de la intensidad de la luz excitadora (Knoblauch) , por tanto independientemente de la aproximación de las moléculas activadas en esta solución

**105.- Inducción de resonancia.**—La inducción molecular, sea cinética, sea por transferencia , que se produce entre moléculas de la misma clase, se debe producir entre moléculas del mismo “color” (capaces de absorber los mismos cuantos). He mostrado, en efecto, por la experiencia (1925) que, de manera general la adición de una sustancia (del mismo color o de color un poco más grave)(resonancia débil, lâche <sup>(1)</sup>)(pero jamás de color más agudo, porque el cuanto necesario no sería producido por desactivación) amortigua las fluorescencias : esto es la inducción de resonancia (por ejemplo del sulfato de cobre amoniacal sobre la fluoresceína).

Así la inducción de resonancia entraña una desactivación cinética. La inducción de resonancia, con transferencia de activación, parece por otra parte explicar las Fluorescencias sensibilizadas en medio gaseoso ( Franck y Cario).

Por ejemplo, la raya ultravioleta o  $\mu$ , 25 del mercurio excita, en la mezcla de vapores de talio y de mercurio la línea verde del talio, que no excita en ninguno de estos dos vapores puros.

Esto tiende, sin duda, al hecho que el talio tiene un estado activado de energía un poco inferior a aquel donde la línea o  $\mu$ , 25 induce el átomo de mercurio. Y este último átomo, una vez excitado, puede por inducción de resonancia cercanas, activar el átomo de talio. Por otra parte la desactivación del talio (que se hace de una vez y con emisión luminosa, emitiendo un fotón ultravioleta ) se realiza

generalmente por etapas pasando por etapas de menos en menos activadas, y esto es en el curso de una de estas etapas que la línea verde del talio es emitida.

La transferencia de la activación por inducción de resonancia puede así observarse en medio líquido, por fluorescencia sensibilizada (N. Choucroun). Es suficiente con mezclar a la solución de un cuerpo A, débilmente fluorescente, un cuerpo B de color un poco más grave, y francamente fluorescente. Excitando ahora por una luz francamente absorbida por A, y a la cual B es poco sensible, se ve aparecer en la solución mixta la fluorescencia de B con una intensidad que ella no tendría en ausencia de A. (Al contrario, la fluorescencia de B es disminuida por la presencia de A).

Francis Perrin señaló que la inducción con transferencia de activación, como la inducción con desactivación cinética, pueden producirse muy enérgicamente entre diversas partes muy vecinas, de una molécula. La resonancia podrá ser exacta, como en el sulfato neutro de quinina o en los polímeros del azul de metileno; pero la resonancia aproximada, entre dos partes diferentes de una molécula, será más frecuente aún. Esto hace comprender que una fluorescencia notable acompañe tan raramente la absorción de la luz.

La inducción interna así producida por la luz engendra en la molécula una oscilación que podrá llegar hasta la disociación por ruptura.

(1).- Probablemente gracias a las rotaciones posibles, con la misma explicación que para la regla de Stokes.

**106.- Radioquímica.**—Reveamos la concepción de Arrhénius según la cual una reacción química se realiza generalmente entre moléculas activadas  $a^*$  tales que  $H_2^*$  y  $I_2^*$ , o inversamente entre moléculas activadas  $a^*$  tales que  $HI^*$  y  $HI^*$ .

Este hecho parece admitir que estas moléculas activadas, si se encuentran con una energía suficiente, se unirán en una molécula de adición, tal que  $\left( \begin{array}{c} HI \\ HI \end{array} \right)$  activada a expensas de esta energía y, capaz de estallar por inducción interna (repulsión acompañando la desaparición (rápidamente transformada respectivamente en moléculas estables)

La luz podrá intervenir, haciendo esto por una débil parte, en lugar de la energía de agitación en las etapas de esta reacción, es necesario entender a esto que una reacción química puede emitir un espectro de fotones.<sup>(1)</sup>

(1).- Además los fotones en vista, Audubert, después de haber realizado los contadores de fotones muy sensible a las diversas radiaciones ultra violetas (1933) mostró que diversas reacciones emiten en pequeño número fotones dos veces más agudos que los previstos por la teoría precedente. Esto lo explica (1936) admitiendo que dos de las moléculas de adición aquí imaginadas pueden ellas mismas reencontrándose unirse en un complejo inestable (estado estacionario inicial) capaz de emitir un fotón único dejando en su lugar directamente las moléculas estables a o  $a'$  (estado estacionario final).

## CAPITULO VII LOS ELECTRONES

Hemos explicado como la electrólisis muestra que las cargas de los diversos iones son, exceptuando el signo, los múltiplos de una misma carga indivisible, igual al cociente, por el número de Avogadro, de la carga transportada por un ión gramo monovalente (29). Pero no vamos a establecer la existencia independiente con las propiedades definidas, del átomo eléctrico desde ya imaginables. Nosotros vamos a estudiar la descarga eléctrica a través de un gas rarificado.

**107.- Rayos catódicos.**—Cuando una descarga eléctrica atraviesa un gas rarificado ( presión del orden del cien milésimo de atmósfera) el cátodo emite rayos que hacen visible una débil luminosidad de gas residual y que excitan sobre las paredes de vidrio que los detienen, bellas fluorescencias donde se destaca la sombra de todo objeto colocado en su trayecto. (Hittorf, 1869). Estos rayos emitidos perpendicularmente al cátodo (Goldstein) son desviados por el imán (Plücker) : de manera precisa, en un campo magnético uniforme , un haz de rayos perpendiculares al campo se enrolla en círculo perpendicular a este campo; oblicuo al campo, se enrollará en hélice, formando un ángulo constante con este campo.

Según Goldstein (1876) estos rayos marcan el paso de un fenómeno ondulatorio. Según Varley (1879), y después Crookes, estos son las trayectorias de proyectiles electrizados liberados en la superficie del cátodo . Esta segunda hipótesis explicaría, por la repulsión del cátodo , la energía de los rayos (que pueden llevar al *anticátodo* a la incandescencia) ; sobretodo ella explica la existencia y el sentido de la desviación magnética : un proyectil de carga  $e$  y de masa  $m$ , lanzada con una velocidad  $v$  en ángulo recto a un campo magnético  $H$  , es, en efecto, sometido<sup>(1)</sup> a una fuerza  $Hev$  normal al movimiento que lo desvía sin cambiar su energía, haciéndole describir un círculo de radio  $R$ , en cada punto del cual esta fuerza es equilibrada por la fuerza de inercia  $mv^2/R$ .

No es sin embargo seguro que el campo magnético no pueda desviar cualquier cosa que no sea una carga en movimiento. Ahora bien, pese a las tentativas, ni Crookes, ni más tarde Hertz, no lograron probar directamente la electrización de los rayos catódicos. Y la teoría ondulatoria volvió a ser favorecida cuando Hertz hubo descubierto (1891) que estos rayos atraviesan sin alterarse las películas compactas de vidrio o de metal teniendo algunos micrones de espesor, lo que parecía entonces imposible a partículas materiales.. Lenard, hizo tal película tan fuerte como para soportar la presión atmosférica, una ventana en el tubo

de descarga, por donde salían los rayos , pudo así estudiar en el aire y en diversos gases sobre los trayectos notables. El constata entonces que lejos de manifestar una carga, ellos descargan un electroscopio en la jaula del cual ellos penetran y, el concluye precipitadamente que decididamente los rayos catódicos son eléctricamente neutros e inmatériales como la luz.(1894).

(1).- Les Éléments de la Physique, n° 122

**108.- Carga negativa y potencial de los rayos catódicos.**—Se había vuelto a la teoría de la emisión cuando yo probé contrariamente a estas afirmaciones que los rayos catódicos transportaban siempre electricidad negativa de la cual no se los podía separar, aún haciéndoles atravesar una película metálica.

Fue suficiente hacer penetrar en el vacío , un haz de rayos catódicos en el interior de un cilindro de Faraday, unido por un conductor a las hojas de oro de un electroscopio y protegido eléctricamente por un recinto conductor, pudiendo ser mirado como haciendo parte de la “caja” del electroscopio, recinto provisto de un pequeño orificio por donde pasa el haz de rayos. La figura 14 permite comprender este dispositivo.

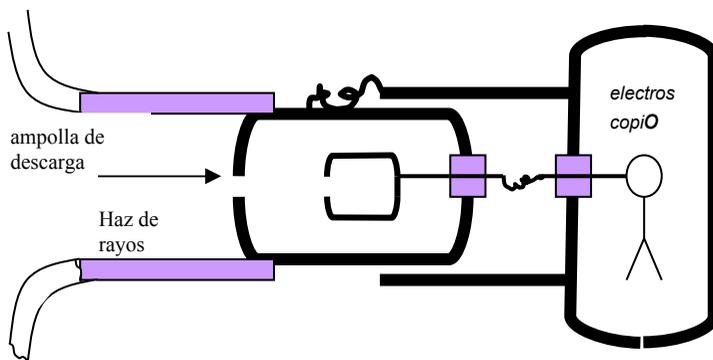


Fig 14

En estas condiciones el cilindro de Faraday se carga negativamente por los rayos y penetran aún cuando el orificio de entrada está cerrado por una película metálica formando la “ventana de Lenard”. Él no se carga si el haz es desviado por un imán de manera de no caer sobre el orificio. <sup>(1)</sup>.

Es este un criterio indiscutible : de la electricidad negativa penetra allí donde penetran los rayos catódicos, aún en el interior de un recinto conductor enteramente cerrado. O, en otros términos :

*Los rayos catódicos son descriptos como cargas negativas bastante tenues y rápidas como para atravesar una película sólida continua.* <sup>(2)</sup>

Yo verifiqué también, después, que esta electricidad negativa puede ser retardada, acelerada, o desviada lateralmente por un campo eléctrico . En particular haciendo penetrar a través de una grilla G, en un espacio eléctricamente protegido, los rayos catódicos , los rayos catódicos que vienen a golpear una placa P recubierta de un polvo fluorescente , yo retardé estos rayos produciendo entre la grilla y la placa , por medio de una máquina electrostática M una diferencia de potencial, a cada instante medido por un electrómetro absoluto E (fig. 15). Cuando esta diferencia V se hace justo suficiente (30.000 voltios en mis experiencias) para obtener la fluorescencia , nosotros podemos sensiblemente<sup>(3)-</sup> admitir que, si la carga e posee una masa m:

$$mv^2/2 = eV$$

Una tal experiencia mide el voltage de detención o, más brevemente, el potencial de los rayos catódicos , sin que sea necesario preocuparse de su modo de producción. Se ve que se obtiene la relación e/m, o carga específica (por unidad de masa ), o bien, lo que viene a ser lo mismo la relación m/e, o masa específica (por unidad de carga), si la velocidad v es conocida.

(1).- Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1895. Yo había por ejemplo, reunido 3.000 U.E.S. en el cilindro, por una descarga de la bobina de Ruhmkorff utilizada. Después, con un tubo Coolidge potente, cerrado por una gran ventana de Lenard (armado de una tela metálica ). Y. Cauchois ha reunido por segundo en un cilindro de Faraday muchos milicoulombios de electricidad negativa transportados por rayos catódicos.

(2).- Experiencias luego verificadas bajo formas diversas y conclusiones idénticas aceptadas por Wiechert, Kaufmann, J.-J. Thomson (que verifica que los rayos catódicos transportan su carga en un cilindro de Faraday hacia los cuales son desviados), y por el mismo Lenard (1896-1898).

(3) Se puede, en efecto, asegurár pues , que la excitación de la fluorescencia exige solamente algunos voltios. (El decrecimiento por frotamiento es despreciable para las velocidades elevadas)

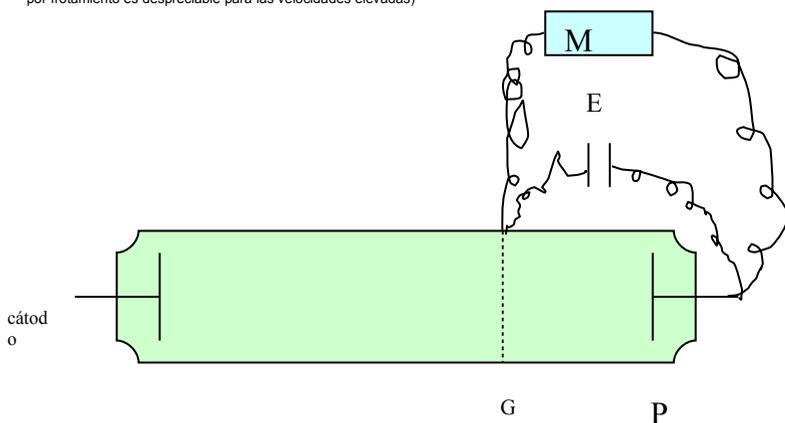


Fig. 15

**109.- Masa específica invariante de electricidad catódica.**—Es en esto que Wiechert logró, desviando un haz de rayos sucesivamente en los campos producidos por dos espiras donde pasa una corriente oscilante de período medible, regular de manera que las dos desviaciones se compensen, de suerte que el cociente de la separación de las espiras por el semiperíodo da la velocidad de la carga (charchée)

Wiechert encuentra así (enero 1897) una carga específica de alrededor de 2.000 veces más grande que la del ión hidrógeno en la electrólisis. Suponiendo entonces (en este momento sin prueba segura) que la electricidad catódica esta hecha de proyectiles idénticos teniendo la misma carga que el ión hidrógeno, el afirma que el primero de estos proyectiles son 2.000 veces más ligeros que el átomo de hidrógeno, que deberá entonces dejar de ser considerado como el elemento último de la materia.

Kaufmann (julio 1897) y J. J. Thomson (octubre 1897) llegaron separadamente al mismo resultado, desviando rayos catódicos de potencial conocido<sup>(1)</sup> por un campo magnético uniforme  $H$ . La fuerza electromagnética  $H ev$  ejerce sobre cada proyectil, normalmente a su movimiento, equilibra entonces, como dijimos, la fuerza de inercia según la ecuación:

$$H ev = mv^2 / R$$

que unida a la ecuación que relaciona el potencial  $V$  a la energía  $mv^2 / 2$  (bajo la forma de Kaufmann o bajo la de Thomson), da la velocidad y la carga específica.

Se encuentra así, cambiando tanto como sea posible todas las circunstancias (forma del espacio a la descarga, naturaleza y presión del gas rarificado, naturaleza y forma de los electrodos, etc.) que la velocidad puede tomar valores muy diversos, pero que la carga específica queda invariante, alrededor de 2.000 veces mas grande (más exactamente 1840) que para el hidrógeno en la electrólisis.

J. J. Thomson, y Lenard, de manera independiente volvieron a encontrar esta misma carga específica aplicando los métodos precedentes a las cargas negativas que la luz expulsa de los metales por el efecto fotoeléctrico, por arriba de un cierto umbral de frecuencia (situado en el visible para los metales alcalinos, en el ultravioleta para el cinc o el aluminio)

Esta misma carga específica se encuentra todavía (J. J. Thomson) para las cargas negativas que emite toda superficie conductora incandescente, por una *evaporación eléctrica* (Richardson) cuya intensidad crece tan rápidamente con la temperatura (al punto de superar el ampere por milímetro cuadrado a las temperaturas alcanzadas en el arco eléctrico. Ocasionalmente las cargas así emitidas, digamos por un hilo de tungsteno en un vacío "absoluto" (dónde la descarga eléctrica entre electrodos fríos no puede producirse), acelerados por una fuerte diferencia de potencial, constituyen los rayos catódicos de los "tubos

Coolidge” donde el rendimiento y la velocidad varían a voluntad según la temperatura del cátodo incandescente y según el potencial del ánodo.

En fin, esta es aún la misma carga específica que se encuentra en los rayos “beta” que emiten ciertas substancias “radioactivas”, rayos revelados por fluorescencia o fotografía, y desviables como los rayos catódicos, cuya diferencia es sólo la velocidad y un poder penetrante más considerable<sup>(2)</sup> (ciertamente pueden atravesar, no más que solamente algunos micrones de aluminio y si muchos centímetros de plomo.)

A muy grandes velocidades , comparables a la de la luz, las ecuaciones que dan  $e/m$  y  $v$  deben ser modificadas según la mecánica relativista. En efecto, las tres ecuaciones de Kaufmann y J.J.Thomson, concordantes en tanto el potencial de los rayos no pase los 30.000 o 40.000 voltios se hacen progresivamente discordantes , después groseramente incompatibles, a medida que el potencial se hace cada vez más grande. Al contrario, en su forma relativista, ellas siguen concordando bien más allá del millón de voltios. *Es esta una verificación experimental decisiva de la mecánica relativista.*

Brevemente, la electricidad negativa que describe los rayos catódicos o los rayos beta, como los que la luz arranca a los metales, o como aquellos que estos metales evaporan por simple calentamiento , se caracteriza en las circunstancias más variadas y aún cuando su voltaje de partida (o de lanzamiento) varíe después menos de dos voltios (cargas de arranque para la luz visible) hasta más de 2.000.000 de voltios (diversas radiaciones beta), como teniendo siempre *para una misma carga la misma masa.*

(1).- Sea por medida directa (Kaufmann), sea después de la desviación transversal sufrida por un haz de rayos que atraviesa entre dos armaduras planas un campo uniforme normal a la dirección inicial del haz (J. J. Thomson) Las dos ecuaciones y la de la desviación magnética deben concordar.

(2).- Bien que , en este momento (1900) no parece más indispensable, Pierre y Maria Curie han constatado por un dispositivo análogo al mío, la carga negativa de estos rayos.

**110.- Los electrones.**—Esta electricidad negativa podrá estar constituida por un “fluido” material de especie desconocida sujeta a poseer por unidad de carga una masa específica igual, según las medidas más precisas (Ch. E. Guye), a  $1/1.840$  de la que posee la materia que forma los iones hidrógeno. De hecho, como hemos dicho, los físicos que determinaron primero la masa específica de esta electricidad negativa han admitido también (sin la aportación de pruebas) que ella es granular, que los granos que la constituyen son idénticos y que ellos tienen la misma carga individual que la de un ión hidrógeno. Los *electrones negativos* así imaginados serían 1.840 veces más livianos que el átomo de hidrógeno y formarían un constituyente universal de los diversos átomos, ya que parece que se pueden arrancar de toda sustancia.

Ocasionalmente, la conductividad metálica se explica (Drude, J. Thomson) si algunos de los electrones presentes en el metal y están libres, se desplazan bajo la acción del más débil campo eléctrico (esto permite comprender la opacidad, el brillo y la conductividad térmica de los metales. La corriente eléctrica, constituida en los electrolitos por los iones de clases diferentes, produciendo los fenómenos químicos en las superficies de separación entre conductores, estaría constituida en los metales por un torrente de electrones de la misma clase en los diversos metales, no pudiendo dar lugar a ningún fenómeno químico cuando ellos atraviesan una soldadura, tal como cinc-cobre, y que surgen del metal bajo la forma de rayos catódicos si tienen la energía suficiente para vencer la atracción del metal sobre una carga exterior.

Para justificar la hipótesis electrónica, es necesario demostrar la estructura granular del fluido negativo móvil de masa específica invariante entonces habremos establecido su existencia, y medir la carga individual de los granos, al menos por uno de los tres fenómenos donde este fluido se manifiesta (Rayos catódicos, evaporación eléctrica, efecto fotoeléctrico)

Esto es lo que hizo J. J. Thomson (1899) (volviendo a usar para este fin un método que Townsend imaginó y empleó para determinar la carga de iones presentes en los gases de la electrolisis): las cargas emitidas por un metal iluminado, en el aire pueden ser arrastradas con este aire por insuflación, quedando una masa gaseosa negativa, de carga  $Q$  medible en el cilindro de Faraday. Si este aire está saturado de vapor de agua, se puede por expansión adiabática, enfriarlo tanto como para sobresaturarlo y para que aparezca una niebla que no se forma por la misma expansión en el mismo aire no cargado (C. T. R. Wilson). Esto se explica si la electricidad presente es granular, para la formación de una gotita alrededor de cada carga que atrae fuertemente las moléculas de agua y sirve de germen para la gotita. Un cálculo termodinámico fácil da el peso total  $P$  del agua así condensada por una expansión conocida; por otra parte el peso  $p$  de cada una de las gotas, cuyo número  $n$  es entonces  $P/p$ , se deduce por la ley de Stokes (60), de la velocidad de caída de la niebla.; y la carga (media) de cada gota es decir, el grano  $e$  de electricidad es  $Q/n$ .

Estas experiencias, simples en principio, pero donde las incertidumbres esenciales no permiten esperar una determinación precisa (se suponen las gotas idénticas y que cada gota no lleva más que un electrón, entonces que la coalescencia de dos gotas cargadas debe algunas veces producirse) se da de  $3 \cdot 10^{-10}$  a  $7 \cdot 10^{-10}$  para  $e$ . Esto es del orden de magnitud de la carga del ion monovalente de electrólisis. La existencia del electrón negativo, alrededor de 2.000 veces más ligero que el átomo de hidrógeno, adquiere de este hecho una gran probabilidad. Esta probabilidad devendrá una certidumbre. Pero en primer lugar es útil conocer una nueva clase de rayos, que engendran los rayos catódicos detenidos por un obstáculo.

**111.—Los rayos X.**—Se recuerda todavía el ruido que hizo el descubrimiento de Roentgen (diciembre 1895) anunciando que en las cercanías de una ampolla de rayos catódicos, una pantalla fluorescente o una placa fotográfica eran impresionados, aún a través de papel negro o de hojas de estaño. Estas acciones son prácticamente detenidas por un obstáculo más espeso y más denso (como una llave o una bala de plomo) colocado entre la ampolla y la pantalla sensible sobre la cual el obstáculo hace sombra; ellos son entonces producidos por rayos salidos de la ampolla. De manera precisa, la fuente de estos “rayos X” inmediatamente determinada (J. Perrin, febrero 1896) gracias a la imagen que ella forma a través de una “pequeña abertura” hecha en una placa opaca, se identifica con el obstáculo donde son detenidos los rayos catódicos.

Los rayos X diferentes del resto de los rayos catódicos en tanto que son emitidos por una campana difieren por el badajo que la golpea. Notamos que ellos no son más desviados como no lo es la luz por un campo eléctrico o un campo magnético y no transportan carga. Por otra parte, ellos realizan un recorrido rectilíneo cualquiera que sean los obstáculos (innegablemente absorbentes) que se interpone en su pasaje y ellos no se reflejan ni se refractan en la superficie de estos obstáculos (Roentgen) También (aún) dibujando ellos sobre una pantalla sensible las sombras a bordes netos de objetos sumergidos en los medios más transparentes (tales los huesos en la carne) característica sorprendente que la cirugía y la medicina han rápidamente utilizado.

Esta propagación rectilínea de los rayos X no parecería inquietante más allá de hendeduras finas, por la difracción (Roentgen). De manera precisa Gouy mostró (1896) que si los rayos X son ondulatorios, su período es por lo menos 100 veces más breve que para la luz visible, o 20 veces más breve que para estos rayos de Schumann que absorbe completamente la materia, aún bajo muy débiles espesores. Pero es permitido suponer que, para las longitudes de onda mucho más pequeñas, la luz se vuelve penetrante, y se hace no desviable porque ella no despierta más la resonancia en las vibraciones moleculares.

Y precisamente la naturaleza ondulatoria de los rayos X fue establecida cuando Laue ideó (1912) para difractar estos rayos la utilización de las estructuras finamente periódicas de los cristales, donde el intervalo de dos moléculas contiguas es alrededor de 1.000 veces más pequeño que la distancia entre dos trazos en las mejores redes. Una teoría simple de estas difracciones, debida a Bragg, se funda sobre que, y de muchas maneras diferentes, un cristal puede ser considerado como un apilamiento de hojas paralelas, rigurosamente equidistantes. Puesto que (lo mismo que por lo cuales, más separados, gracias a ello Lippmann realizó la fotografía en color) los miles o millones de ondas muy débiles regularmente reflejadas, según el principio de Huygens, por las hojas sucesivas de un apilamiento a intervalos  $d$ , equidistantes, atacados bajo la inclinación  $\theta$  por un haz monocromático de longitud de onda  $\lambda$ , se

encuentran todos en concordancia (dando entonces una reflexión regular intensa), cuando  $\lambda$  se encuentra igual a  $2d \sin \theta$ . Esto permite y por diversos dispositivos (Bragg, Maurice de Broglie, Y. Cauchois) focalizar las diversas radiaciones monocromáticas en diversos puntos de un espectro tan finamente definido como los que dan los espectroscopios en la luz visible. Las longitudes de onda así encontradas son corrientemente de 1.000 a 10.000 veces más pequeñas que las de la luz visible. Ellas son aún 10 a 100 veces más cortas en los rayos  $\gamma$  (rayos X más agudos y más penetrantes espontáneamente emitidos por diversos cuerpos radiactivos). Por otra parte se puede caracterizar en el vacío, a partir de rayos catódicos de más en más lentos, los rayos X de más en más absorbibles y de más en más graves conduciendo sin interrupción hasta los rayos ultravioletas de Schumann (Hollweck, después millican) una misma radiación monocromática puede ser indiferentemente considerada como luz ultravioleta o como radiación X.

Brevemente, no parece haber alguna diferencia esencial entre la luz que nosotros conocemos y los rayos X, las dos radiaciones formadas por fotones que dirigen las ondas electromagnéticas ( mucho más cortas, que la energía  $h\nu$  del fotón es mucho más grande ) Esta concepción se verifica en todos sus detalles.

En particular, debemos hacer notar que los rayos X poseen este poder fotoeléctrico por el cual la luz arranca los electrones a los metales. Nosotros vamos, en efecto a reencontrar esta propiedad, y a un grado mucho más elevado.

**112.- Ionización de los gases.**—Roentgen había señalado en un principio que los rayos X descargan los cuerpos electrizados que ellos encuentran en el aire.

Yo mostré (junio 1896), con la ayuda de Paul Langevin que no es necesario que los rayos golpeen al conductor para descargarlo, que es suficiente que estos rayos corten, en un gas inmóvil, las líneas de fuerza resultantes de este conductor. Esto porque ellos forman por su pasaje en el gas, los iones de los dos signos que el campo eléctrico desplaza en sentidos inversos a lo largo de las líneas de fuerza que son producidas por este conductor disminuyendo la carga, o por un aislante que ellos cargan. Por ejemplo, separando así, por un campo perpendicular a los rayos X, los iones engendrados por estos rayos yo concentré a la distancia, sobre una lámina aislante, los iones de un mismo signo y medí la carga colocando luego, con tiempo esta lámina en un cilindro de Faraday. Experiencia que debía permitir por las medidas (aproximadas) del espacio y del tiempo, calcular la velocidad de desplazamiento de los iones de un mismo signo.

Tales medidas de velocidad se hicieron según los diversos métodos de Zeleny, Rutherford, Langevin, etc. Estas velocidades son proporcionales al campo; en el aire, a la presión ordinaria, la movilidad (velocidad en un campo de 1 volt/ cm), diferente para los dos signos, es

del orden del cm por segundo (más de 1.000 veces más grande que la de los iones en la electrólisis). En los gases inertes como el argo, para los iones negativos, ella pasa el metro por segundo.

Cuando los iones engendrados no son separados por el campo eléctrico, y sin duda porque ellos participan de la agitación molecular, se recombinan progresivamente. Esta recombinación es tan lenta que se puede descargar un conductor, encerrado en un recinto conductor, insuflando en este recinto aire que fue irradiado por los rayos X (Rutherford)

La ionización producida en una masa gaseosa por una cantidad dada de rayos X de una clase determinada se mide por la suma, en valor absoluto, de las cantidades iguales de electricidad positiva y negativa que un campo eléctrico puede al máximo extraer después del pasaje de los rayos. Cuanto más grande es este campo, y más rápida es la separación, hasta que todos los iones disociados escapan a la recombinación, un nuevo acrecentamiento del campo no tiene más efecto. (Rutherford, J. Perrin, 1896)

La ionización depende del gas; prácticamente nula en el hidrógeno para los rayos X ordinarios (J. Perrin, 1896), ella se eleva grandemente, con el peso atómico, los átomos de la molécula juntan sus efectos (J.J.Thompson, 1897); ella depende también del anticátodo, fuente de rayos X, y más generalmente de la naturaleza de estos rayos, según su poder penetrante.

Por otra parte esta ionización del gas que ellos atraviesan, los rayos X determinan junto a las paredes que golpean en este gas, una ionización suplementaria que depende del gas y de la pared, *efecto de pared* por otro tanto más notable cuando los átomos de esta pared son más pesados. (J. Perrin, 1897). Al mismo tiempo, los rayos X secundarios son emitidos (Sagnae, Langevin).

Estas características de la ionización de los gases por los rayos X se encuentran cuando los rayos catódicos atravesando un gas, o golpeando una pared, como se puede ver con los rayos catódicos filtrados por una ventana de Lenard. Es esto precisamente porque Lenard, recibiendo los rayos catódicos en un cilindro de Faraday rodeado de aire, no había podido traer una carga que la conductividad del aire ionizado impedía alcanzar un valor mensurable.

**113.- Potencial de resonancia. Inducción forzada.**—Los rayos catódicos cesan de ionizar un gas cuando su potencial desciende por debajo de un cierto valor (*potencial de ionización* de las moléculas del gas; 25 electrón voltios, por ejemplo para el He). Pero es posible que ellos activen las moléculas de este gas que se pueden desactivar con fluorescencia. Por ejemplo, el vapor de sodio emite su fluorescencia característica cuando hay penetración de rayos catódicos de potencial justo superior a un cierto valor definido, llamado *potencial de resonancia* (Frank y Hertz), (un poco más de 2 voltios para el sodio). Muchos

potenciales de resonancia se manifiestan para una molécula a múltiples activaciones posibles.

El fenómeno inverso ( desactivación de una molécula con proyección de un electrón vecino primero en reposo) debe, según el principio de microreversibilidad (92) tener una posibilidad definida (Klein y Rossseland). Este género de desactivación no está directamente constatado, pero, Francis Perrin (1928) vio la explicación de un género de disminución o supresión de fluorescencia, que no puede explicar ninguna inducción de resonancia (105). Por ejemplo del ioduro de potasio (incolore) agregado a soluciones de azul de metileno, o de fluoresceína, o de esculina, los cuales no cambian el color (esto es decir la naturaleza) apaga su fluorescencia. Esta *inducción forzada* (que difiere de la inducción de resonancia como la acción de la tabla de un piano difiere de la de un resonador) se vuelve a encontrar para todas las substancias oxidables, es decir conteniendo un electrón poco ligado (1)

(1).- Esta inducción forzada explica las catálisis negativas producidas por estas substancias, porque ellas bajan la concentración en moléculas activadas, por tanto la velocidad de toda reacción en la cual participan estas moléculas (Francis Perrin)

**114.- Efecto Townsend. Centelleo. Rayos cósmicos.**—Hemos dicho que la ionización producida en una masa gaseosa por una cantidad dada de rayos ionizantes se mide por la cantidad máxima de electricidad que se puede extraer de esta masa en la cual se aplica un campo eléctrico. Un nuevo fenómeno, descubierto por Townsend (1900) para las presiones del orden del milímetro, se produce entonces si se aumenta de más en más el campo aplicado. La cantidad de electricidad condensada, que se volvió constante, se remite a crecer y de más en más, rápidamente.. Esto se explica si los iones que el campo desplaza en el gas pueden tomar entre dos choques bastante velocidad para ionizar a su alrededor las moléculas que vienen a golpear. La cantidad de electricidad entonces liberada crece exponencialmente sin límite cuando esta se produce por los iones de dos signos , y por ello se explica la descarga explosiva por destello (Townsend) gracias a estos iones siempre presentes en un gas.

En efecto, en las condiciones ordinarias, aparecen sin cesar (a decir verdad en cantidad ínfima) los iones en toda masa gaseosa , que, de este hecho, no es rigurosamente aislante. Esto es lo que C. T. R. Wilson probó (1900) mostrando que, en un electroscopio, las hojas de oro, primeramente cargadas, se descargan lentamente, aún cuando el tapón aislante que sostiene la varilla que lleva las hojas está soportado por un conductor mantenido al potencial inicial, de suerte que toda fuga por los soportes no podría mantener la carga. La medida de la más débil corriente de descarga ( que pasa por tanto por el gas) muestra que en el aire ordinario (al abrigo de impurezas radiactivas) aparece en promedio por segundo y por centímetro cúbico de algunos millonésimos de unidad electrostática C.G.S. (10 a 20 pares de iones).

Esta ionización disminuye cuando se rodea el electroscopio por placas gruesas de plomo, o cuando se lo introduce en el agua de un lago o del mar. Para una profundidad superior a 300 m, deja de ser medible. Aumenta al contrario, mucho, en la atmósfera, con la altitud, haciéndose alrededor de 200 veces más grande a 30 km de altitud (globo sonda de Regener). Brevemente, esto parece debido a los rayos cósmicos ionizantes, extraordinariamente penetrantes, que vienen en todos los sentidos del espacio exterior a la atmósfera (C.T.R. Wilson, Gockel, Hess, Kohlhörster, de 1901 a 1913).

**115.- Carga de los iones engendrados en los gases.**—Una hipótesis que nosotros vamos a completar y retocar explica la ionización debida a los rayos X por un efecto *fotoeléctrico* más acentuado que por la luz ultravioleta, y capaz de arrancar los electrones no solamente de las superficies metálicas, sino también a las moléculas aisladas de un gas. Los iones de este gas pueden ser de los conjuntos moleculares unidos por atracción dieléctrica alrededor de centros cargados así formados y, la carga de cada uno de los iones será del signo, que el de un electrón.

Cualquiera que sea la hipótesis, las cargas de los iones dejadas en un gas por los rayos X pueden ser determinadas como J.J. Thomson lo ha hecho para los electrones arrancados al cinc por la luz ultravioleta. Un campo eléctrico separará entre los iones engendrados los iones de un cierto signo que serán luego arrastrados fuera del campo, por insuflación en un recinto donde la experiencia de Wilson (detectada en el gas saturado de vapor de agua) podrá ser repetida. J. J. Thomson en efecto obtuvo así un valor cercano al que había encontrado para el electrón. (108)

Harold A. Wilson simplifica el método (1903). Mide las velocidades de caída de la niebla (positiva o negativa) formada por retención, en primer lugar dejando actuar solamente el peso oponiéndose al campo eléctrico. Sea  $v$  y  $v'$  estas velocidades para una gotita de carga  $e'$  y de peso  $mg$  teniendo luego la aplicación de este campo eléctrico  $H$ . Bajo la sola hipótesis que estas velocidades constantes están entre ellas como las fuerzas motrices, se tendrá (ecuación de Wilson), *aún si la ley de Stokes es inexacta*

$$(He' - mg)/mg = v'/v$$

es decir:

$$e' = mg / H [(v+v') / v]$$

Por otra parte, en el movimiento uniforme de la caída, la fuerza motriz (peso  $4\pi a^3 g/3$  de la gota) es igual a la fuerza de frotamiento, por tanto es  $6\pi a z v$  si la ley de Stokes es verdadera. Esto dan los rayos y por consecuencia la masa  $m$ , de manera que se podrá calcular la carga  $e'$ . El valor así encontrado está comprendido entre  $2,7 \cdot 10^{-10}$  y  $4,4 \cdot 10^{-10}$ .

**116.- Exacta igualdad de la carga iónica elemental en los gases y en los líquidos.**—Es esta una precisión pobre, y de allí, el resultado está enturbiado por una gran incertidumbre debido a que la fórmula de Stokes no está establecida teóricamente, ni bien verificada por las esférulas donde el diámetro no puede ser más visto como grande en relación al libre recorrido molecular.

El método siguiente debido a Townsend, no tiene esta incertidumbre.

Sea  $e'$  la carga de un ión, situado en un gas. Bajo la acción de un campo  $H$ , este ión se pone en movimiento y, sin cesar obstaculizado por los choques sufridos, se desplaza con un movimiento uniforme (a nuestra escala) con una velocidad  $u$ , tal que

$$H \cdot e' = A \cdot u$$

$A$  es un coeficiente de frotamiento que no intentaremos calcular. Como nosotros sabemos se puede medir  $u$  y se constata que el cociente  $u/H$  o *movilidad*, es constante para cada una de las dos clases de iones formados, esto es lo que prueba la constancia de  $A$ .

Si, por otra parte, después de la separación de las dos clases de iones por el campo eléctrico, se obtiene una masa eléctrica donde se encuentran solamente los iones de un mismo signo, estos iones se mueven y se difunden exactamente como lo hacen las moléculas de un gas muy diluido, desparramadas en el medio gaseoso no ionizado.<sup>(1)</sup>

Puesto que, por aplicación del razonamiento de Einstein (70) se encontrará para el valor  $D$  del coeficiente de difusión de los iones considerados:

$$D = RT / NA$$

es decir, ya que  $A$  es igual a  $e'/u$  entonces:

$$Ne' = RT u / DH$$

Es esta la ecuación de Townsend (que él obtuvo de manera diferente)

Para conocer  $Ne'$ , es suficiente entonces, siendo conocida la movilidad  $u/H$ , medir el coeficiente  $D$  de difusión. Townsend así encontró que, para los iones formados de los metales iluminados por la luz ultravioleta, como por los dejados por el pasaje de los rayos X, el valor del producto  $Ne'$  está próximo a  $29 \cdot 10^{-13}$  encontrado por electrólisis para  $Ne$ . La carga  $e'$  es así igual a la carga indivisible  $e$  de la electrólisis (1900).

(1).- No se tiene en cuenta la acción repulsiva extraordinariamente débil que tiende a separar las unas de las otras estas cargas móviles.

**117.- Observación individual de grandes iones en los gases.**—La formación de “grandes iones” se comprende fácilmente, en un gas conteniendo polvo. Si, en efecto, uno de los iones sin cesar engendrados en el gas (112) es llevado por la agitación molecular a las cercanías de una partícula de polvo, será atraído por influencia y se unirá a esta

partícula cargándola. La llegada de un segundo ión del mismo signo, genera por la repulsión debida a esta carga, será por otro lado menos probable si el polvo es más pequeño<sup>(1)</sup>.- La llegada de un ión del signo opuesto será al contrario facilitada. Pero un ión grande guardará largo tiempo la carga mínima  $e'$ , si la ionización del gas es muy débil.

Si ahora se recuerda que, para los granos idénticos, el coeficiente de difusión es igual a la mitad del coeficiente  $X^2/t$  que caracteriza la agitación (71) se podrá escribir la ecuación de Townsend bajo la forma

$$Ne' = 2RT. t/X^2 . u/H$$

que, sin interés por los iones invisibles sobre los cuales ha experimentado Townsend, tomarán por el contrario la forma interesante en el caso de los grandes iones, de los cuales se pueden medir los desplazamientos.

Es por este camino por el cual Maurice de Broglie siendo prudente, logró ser el primero en determinar la carga de los grandes iones visibles. Trabajó sobre el aire cargado de humo de tabaco, entre dos láminas metálicas formando un condensador, en un recipiente mantenido a temperatura constante, fue iluminado por un haz de luz intensa. Un visor paralelo a las láminas, dispuesto en ángulo recto a este haz, resolvió el humo en puntos brillantes que tenían un vivo movimiento browniano. Si entonces se establece el campo eléctrico, se ve que los glóbulos así percibidos, son de tres clases. Los unos parten en el sentido del campo están entonces cargados positivamente; los otros en sentido inverso son negativos; en fin, el tercer grupo, que continúa moviéndose sobre el lugar, son neutros. Así se hicieron visibles los grandes iones de los gases.

Maurice de Broglie ha hecho numerosas medidas de  $X$  y de  $u$  para los glóbulos ultramicroscópicos de brillo parecido (y por consiguiente del mismo tamaño) Las medidas dan en promedio para  $Ne'$  el valor de  $31,5 \times 10^{-13}$ , es decir, con la precisión esperada, el valor del producto  $Ne$  definido por la electrólisis.

En lugar de hacer un promedio incierto entre desplazamientos sufridos por los granos juzgados iguales, se puede hacer, para un mismo grano, bastantes lecturas para tener un valor aproximado de  $Ne'$ . De esta manera operó Weiss (Praga) y después de manera más precisa, sobre gotitas ultramicroscópicas de aceite, Fletcher. Este último observador obtuvo con gotitas portando 1, 2, o 3 cargas iguales al electrón, un valor medio de  $28,8.10^{13}$  para  $Ne'$ . Es esto, al centésimo, el valor del faraday.

Hemos así determinado la carga de un ión a condición de suponer conocido el número de Avogadro. Nosotros nos libramos de esta condición para medir directamente la carga individual de un ión aislado visible.

(1).- El movimiento molecular da al ión una velocidad bastante grande para que este alcance la región donde la atracción por influencia de este polvo sea más importante que la repulsión.

**118.-Estructura atómica de la electricidad.**—Ehrenhaft y un poco después, Millikan, mostraron (1909) que, gracias al dispositivo de Maurice de Broglie y, aplicando a un grano visible la ecuación de H. A. Wilson (113) (justo entonces aplicada a las velocidades de caída de las nubes cargadas), se puede medir la carga del grano. Pero Ehrenhaft (operando sobre polvos obtenidos por chispas, destellos, entre metales) no pudo obtener resultados coherentes, por razones inexplicables. Millikan, al contrario, operando sobre gotitas de aceite obtenidas con un pulverizador<sup>(1)</sup> pudo hacer medidas concordantes : las gotitas eran arrastradas por la corriente de aire a las cercanías de un perforación de aguja realizada en la armadura superior del condensador plano horizontal donde será realizado el campo motor. Algunas pasaban por este agujero, y, una vez entre las armaduras, eran iluminadas lateralmente y podían seguir al centro del visor donde aparecían como estrellas brillantes sobre un fondo negro. El campo eléctrico, del orden de 4.000 voltios/cm, atraía en sentido inverso a la gravedad, y generalmente las llevaba hacia sí. Se podía entonces balancear, durante varias horas, una misma gota sin perderla de vista, haciéndola remontar bajo la acción del campo, dejándola descender suprimiendo el campo, y así de seguido.

Como la gotita, no volátil, queda sin cambio, su velocidad de caída tiene siempre el mismo valor  $v$ . Al contrario, ella llega algunas veces a que la velocidad de ascensión salta bruscamente del valor  $v'$  a otro valor  $v'_1$ , más grande o más pequeño. La carga de la gotita ha entonces pasado, de *manera discontinua* del valor  $e'$  a otro valor  $e'_1$ . Esta variación discontinua viene más frecuentemente si se somete a una radiación ionizante al gas donde se encuentra la gotita. Y el cambio de la carga se explica por el hecho de que un ión vecino del polvo, se capturó por influencia eléctrica.

Estas observaciones han demostrado de manera directa la estructura atómica de las cargas iónicas. Escribamos en efecto, la ecuación de H. A. Wilson antes, luego del cambio discontinuo, y dividamos miembro a miembro las dos ecuaciones así escritas, tendremos como relación de las cargas  $e'$  y  $e'_1$ .

$$e' / e'_1 = (v + v') / (v + v'_1)$$

o bien

$$e' / (v + v') = e'_1 / (v + v'_1) = e'_2 / (v + v'_2) = \dots$$

Las cargas sucesivas de la gota serán entonces los múltiplos enteros de una misma carga elemental  $e$  si las sumas  $(v + v')$ ,  $(v + v'_1)$ , etc., son proporcionales a los números enteros (esto es decir iguales a los productos, por un mismo factor, de diversos números enteros). Además, los números enteros que corresponden a dos cargas sucesivas diferirán, en general, por una unidad solamente, correspondiente a la llegada de una carga elemental (muchas de estas cargas podrán sin embargo ser captadas durante un sólo descenso).

Es esto lo que se verifica sobre los números dados por Millikan<sup>2</sup>. Por ejemplo, para una cierta gota de aceite, los valores sucesivos de  $(v + v')$ , y por consiguiente las cargas sucesivas, están entre ellas como:

2,00; 4,01; 3,01; 2,00; 1,00; 1,99; 2,98; 1,00;

es decir sensiblemente como los números enteros

2, 4, 3, 2, 1, 2, 3, 1,

Igualmente para todas las otras gotas, las cargas son, entre ellas, como los enteros, con desviaciones del orden de tres centésimos, es decir con la precisión que comporta las medidas de las velocidades.

Como lo señala Millikan, esta precisión es comparable a la que se conforman comúnmente los químicos en la verificación de las discontinuidades que resultan de la constitución atómica de la materia.

Brevemente, La estructura atómica de la electricidad se revela con evidencia en estas experiencias.

(1).- Esto es midiendo sobre tales gotitas la actividad  $X^2/t$  del movimiento browniano que Fletcher, en el laboratorio de Millikan, encontró Ne igual a 28,8.1013.

(2).- Millikan presentó sus resultados de manera diferente, y dando todo siguiendo los valores absolutos de las cargas obtenidas combinando la ley de Stokes con la ecuación de H. A. Wilson. Yo pensé que era mejor poner primero en evidencia lo que sería inatacable, cuando mismo la ley de Stokes sería groseramente inaplicable en un gas.

**119.- Medida directa de la carga elemental.**—Estas mismas experiencias miden con precisión una carga elemental, que concuerda suficientemente con el valor aproximado impuesto al electrón por las medidas de J. J. Thomson y Townsend, porque no se puede dudar que ella misma es exactamente igual.

Nosotros deduciremos  $e$  de la ecuación de H. A. Wilson

$$e = m \cdot g/H \cdot (e + v')/v$$

donde la masa  $m$  será conocida según la velocidad  $v$  de la caída, durante la cual el peso  $mg$  equilibra la fuerza de frotamiento.

Esta fuerza, en un gas, no puede más, como en un líquido, ser correctamente expresada por el producto  $6\pi\eta av$ ; la desviación debe ser por tanto más grande que el libre recorrido molecular medio  $L$  toma más importancia en relación al radio  $a$  de la esférula, y en efecto, un cálculo debido a Cunningham da como valor de la fuerza de frotamiento  $6\pi\eta av$  dividido por

$$1 + 1,63 \cdot L/a \cdot 1/(2-f)$$

siendo  $f$  la relación del número de choques de moléculas (contra la esférula) seguidos de reflexión regular, al número total de choques.

Millikan, inspirándose en este resultado, ha admitido que la fuerza de frotamiento es de la forma

$$6\pi\eta av / (1 + \alpha L/a)$$

y ha buscado determinar la constante  $\alpha$  por la condición que todas las gotas dan el mismo valor para  $e$ . Con  $\alpha$  igual a 0,81<sup>(1)</sup> los valores de  $e \cdot 10^{10}$  relativos a las diferentes gotas (valores que no corregidos se escalonan

entre 4,7 y 7) caen entre 4,86 y 4,92. Millikan concluyó por esto el valor de  $4,89 \cdot 10^{-10}$ , teniendo para N el valor de  $59,10^{22}$  en concordancia notable con las determinaciones precedentes de N.

Millikan creyó en el valor exacto al dos milésimo. Esta precisión era dudosa en razón de la importancia de la corrección sobre la ley de Stokes, en razón también de la incertidumbre que el movimiento browniano, muy vivo, da a las medidas de velocidad. De hecho, Millikan mismo, después de nuevas experiencias dio luego para N el valor de  $61,10^{22}$ , 2% más elevado, y puede ser aún incierto.

Yo señalé que se tendría exactamente el radio de la esférula, por aplicación correcta de la ley de Stokes, dejando esta esférula, después de su caída en el aire, caer en un líquido. Esto es lo que M. Roux tentó para una esférula obtenida por pulverización de azufre líquido, esférula vidriosa a la temperatura ordinaria y volcándola en el xilol (saturado de azufre), después, como Millikan, seguir al microscopio esta misma esférula que desciende bajo la acción de la gravedad, remontarla bajo la acción del campo eléctrico, y a veces ganar o perder bruscamente un electrón.

El encontró así que la carga e es de alrededor  $4,2 \cdot 10^{-10}$  siendo N alrededor de  $69,10^{22}$ . Pero estas mediciones poco numerosas conllevan incertidumbre, y el valor  $61,10^{22}$  es generalmente admitido.

(1).- La superficie de las esférulas se comportan por lo tanto como rugosas.

**120.—Percepción individual de trayectorias de electrones.**—A pesar de su prodigiosa liviandad, los electrones se pueden manifestar de manera individual cuando atraviesan un gas con una gran velocidad gracias al hecho de que cada uno de ellos deja en su paso un reguero doble de iones de los dos signos.

Por una parte en efecto, estos iones dirigidos en sentido inverso hacia las armaduras de un condensador por un campo eléctrico, pueden por efecto Townsend (112) volverse a su vez ionizantes si este campo es bastante intenso, Cada uno de ellos produce entonces una avalancha de iones que puede bruscamente aportar a estas armaduras una carga mensurable (contadores de Geiger). Mejor aún, el pasaje de esta avalancha puede ser detectado, con amplificación, por los procedimientos ordinarios en telegrafía sin hilos, al punto que se llega a escuchar por un alto parlante el paso de un solo electrón rápido en un gas.

Por otra parte, y ya que (C. T. R. Wilson) de los iones presentes en un gas suficientemente sobresaturado de vapor de agua y condensando las gotitas visibles, se puede esperar hacer visibles el recorrido de un rayo ionizante. La sobresaturación será producto, en atmósfera previamente saturada, en un cuerpo de bomba transparente, dónde un brusco desplazamiento del pistón, determina por expansión adiabática un descenso suficiente de temperatura; los iones engendrados antes de la expansión serán eliminados por un campo intenso (sin acción

apreciable sobre las gotitas); una iluminación violenta e instantánea será realizada por un destello brillante producido justo después de la expansión. C. T. R. Wilson logró así, en admirables experiencias (1913), crear el medio de investigación el más potente y el más delicado que dispone hoy día la física subatómica.

Los rayos  $\beta$ , que no parecen diferir de nuestros rayos catódicos más que por su velocidad inicial más grande, pueden ser estudiados individualmente por este método. Cada trayectoria casi rectilínea en su inicio, después de más en más se desvía frecuentemente en todo sentido (sin duda por colisiones produciendo desviaciones en general pequeñas, pero los efectos sucesivos se unen y toman más importancia en la medida que el electrón va más despacio.) se marca por una línea de gotitas netamente destacadas las unas de las otras al principio del rayo. (ionización la más débil para las más grandes velocidades) luego estrechadas hacia el fin de la trayectoria que se termina en masa.

Aplicando el mismo método a un haz de rayos X, se podrá alcanzar a ver una nube uniforme de gotitas a lo largo del rayo. El aspecto es otro: las gotitas formadas dibujan los filamentos parecidos a los dados por los rayos  $\beta$  lentos y que tienen su origen en el recorrido de los rayos X. Así los rayos X arrancan por efecto fotoeléctrico, los electrones a ciertas moléculas que ellos encuentran, pero estas moléculas están en proporción ínfima, y estos son los electrones arrancados y lanzados los que son responsables de casi todos los iones engendrados. El cliché que reproduce la fig. 16 muestra el efecto de un haz de rayos X en el aire.

Estudiando de la misma manera a partir de Wilson, la ionización suplementaria (110) que determina un rayo X golpeando una pared en un gas, se constata que, aún allí, casi toda la ionización es secundaria y provocada por los electrones violentamente expulsados de la pared por efecto fotoeléctrico.

En fin, si se repiten las mismas experiencias para los rayos X agudos, que son los rayos gamma, se ve que ahora los rayos electrónicos secundarios se originan en los rayos  $\beta$  rápidos, con largo recorrido inicial casi rectilíneos jalonados por las gotitas bien separadas.

La experiencia de C. T. R. Wilson puede ser realizada en un campo magnético (Skobelzyn). Se constata que entonces todas las trayectorias se curvan en el sentido donde se curvarían los rayos catódicos. Así se llega a mostrar que los proyectiles arrancados por los rayos X o y a las moléculas ionizadas son negativos.

### **121.—El efecto fotoeléctrico revela la estructura granular de la luz.—**

Aún cuando los electrones arrancados a la materia por la luz ordinaria tienen una velocidad inicial del orden de 1000 km/s, hemos de ver que ellos son proyectados por los rayos X con un energía comparable a la que tienen los rayos catódicos y que son proyectados por los rayos gamma

con una energía más grande aún. Así la energía de los electrones proyectados crece con la frecuencia de la luz activa.

Un análisis más completo de esta acción revela de nuevo esta estructura granular de la luz, que ya hemos revelado en el estudio de la absorción o de la fluorescencia (98)

Es en primer lugar Indicado operar con los rayos X monocromáticos (lo que es posible ya que la espectrografía de estos rayos, que los separa sólo su frecuencia, es posible).

Se constata entonces por expansiones de Wilson, que el aspecto de los rayos electrónicos engendrados en un gas dado (ver fig. 16 al final del capítulo), por una luz X dada es independiente de la intensidad de esta luz, y notablemente independiente de la cantidad de materia ya atravesada. Pero si la intensidad se hace más débil, digamos 100 veces más débil, el número de los puntos de donde brotan los rayos electrónicos (esto es decir el número de los átomos primariamente ionizados) disminuye en la misma relación, sin que las longitudes de las trayectorias de los electrones proyectados cambien. La absorción de la luz es entonces esencialmente discontinua, haciéndose por "cuantas" independientes de la intensidad, y absorbidos cada uno en un volumen minúsculo. Esto no puede concordar con la concepción de una energía luminosa uniformemente repartida y por tanto con la densidad que decrezca entonces indefinidamente con la intensidad. Existe por tanto en un rayo de luz simple los granos de energía, los fotones, definidos con la frecuencia de esta luz, pero más separados los unos de los otros cuando la intensidad es menor.

Siempre para una frecuencia dada, estos fotones transportan todos la misma energía, sin que su filtración progresiva por la materia (si es preciso cambiando en naturaleza) altere sus proporciones y al mismo tiempo cambie las propiedades del rayo monocromático, lo que no se produce. Una vez agotado el efecto sobre una sustancia, no queda nada absorbible por otra sustancia, ni por otra parte nada de mostrar de cualquier manera:

Toda la energía de una luz simple está repartida entre fotones idénticos. Y todo fotón que arranca un electrón de un átomo se agota enteramente en este efecto fotoeléctrico,

**122.—Energía de un fotón de frecuencia dada.**—La energía de un fotón absorbido por efecto fotoeléctrico es forzosamente superior a la del electrón proyectado. Es necesario en efecto, además de esta energía cinética, entregar la energía necesaria para arrancar el electrón del átomo, la cual puede al final, como veremos, tomar muchos valores distintos según el rol que tiene en el átomo el electrón arrancado.

En particular, podemos suponer que, en lugar de absorberse en un gas, el rayo X (monocromático) produce su efecto fotoeléctrico sobre los átomos de una placa metálica, frente de la cual, en el vacío, se encuentra otra placa mantenida a un potencial inferior. Una corriente

mensurable pasa entonces de una placa a la otra, y se anula cuando la diferencia de potencial toma un valor  $V$  justo suficiente para detener los más rápidos electrones proyectados por la placa iluminada. La energía del fotón absorbido puede entonces expresarse por  $(a+eV)$   $a$ , designa la energía de separación del electrón el más fácil de arrancar.

Si se hacen estas medidas para una sucesión de frecuencias  $\nu$  y si se lleva la frecuencia en abscisas y la energía cinética en ordenadas, se obtienen una sucesión de puntos en línea recta que tienen por ecuación:

$$eV = h\nu - a$$

la abscisa al origen  $a$  nos da la energía mínima de separación, y la energía  $(a+eV)$  del fotón, en consecuencia conocida, se muestra igual al producto de la frecuencia por la constante de Plank: encontramos la expresión obtenida para la luz ordinaria (98).

Una vez establecida esta ley del efecto fotoeléctrico, o ley de Einstein, tenemos un nuevo medio (Maurice de Broglie), especialmente útil para las altas frecuencias, de medir la frecuencia de un fotón midiendo la energía cinética máxima que el puede comunicar a un electrón desapareciendo, energía que se podrá determinar por el radio de la trayectoria circular que este electrón describe cuando él es lanzado en ángulo recto de un campo magnético conocido.

**123.- Efecto Compton.**—La expulsión de un electrón fuera de un átomo con absorción completa de un fotón, no es en nada asimilable a un choque elástico, pero si a un fenómeno de resonancia con activación (el estado final estacionario está constituido por el sistema que forma el electrón libre animado de un movimiento uniforme y la parte restante de la molécula).

Pero, un choque elástico de un fotón contra un electrón se puede igualmente producir : este es el efecto Compton (1925). Este fenómeno se revela por el hecho que los rayos X que atraviesan la materia ( donde ellos sufren una débil difusión propiamente dicha) se transforman, por una pequeña parte, en otros rayos X difundidos, de frecuencia un poco más pequeña, al mismo tiempo que ciertos rayos electrónicos revelados por el método Wilson, y no explicables por efecto fotoeléctrico, son proyectados hacia adelante. Esta proyección toma tanta más importancia en tanto la frecuencia del fotón es más grande.

Todas las circunstancias del efecto Compton se pueden prever cuantitativamente admitiendo que un fotón de frecuencia  $\nu$  puede chocar "elásticamente" con un electrón prácticamente "libre", siendo el mismo desviado bajo la forma de un fotón de frecuencia  $\nu'$  inferior a  $\nu$ , la energía debe conservarse ( $h\nu$  igual a  $h\nu'$  + energía cinética del electrón expulsado), así que la suma de las proyecciones de los impulsos ( $h\nu/c$ , e impulsión tomada por el electrón) sobre no importa que eje.

Se calcula así,  $\theta$  siendo la desviación del fotón,  $m$  la masa del grano material chocado, y  $\Delta\lambda$  el acrecentamiento de la longitud de onda :

$$\Delta\lambda = (h/mc). (1 - \cos\theta)$$

El grano de luz conserva su individualidad después de tal choque, con una frecuencia disminuida cuando el desaparece enteramente en el efecto fotoeléctrico. El choque elástico contra un átomo es posible (y sin duda da cuenta de la difusión de los rayos X), pero entonces  $\Delta\lambda$  se hace despreciable.

**124.—La realidad electrónica. Ondas asociadas.**—Hemos establecido la realidad de los electrones negativos. Conocemos la masa ( $9.10^{-28}$ gr) y la carga ( $4,7. 10^{-10}$  U.E.S.) de cada uno de estos electrones. Sabemos comunicar velocidades tan grandes para que ionicen los cuerpos que atraviesan, o activar sus moléculas, o impresionar las placas fotográficas. En fin, sabemos percibir individualmente sus trayectorias.

Esta no es toda la realidad, Según la intuición de Luis de Broglie, ellos deben estar acompañados de un tren de ondas (99) (con longitud de onda  $h/mv$ ) capaces de guiarlas como las ondas luminosas guían los fotones. Ellas deben por consecuencia ser difractadas por los sistemas reticulares como la luz teniendo su longitud de onda, la cual es del orden del angström cuando sus velocidades son de algunos miles de km por segundo.

Esta difracción prevista por Luis de Broglie, fue verificada por Davisson y Germer (1932), después, con una precisión creciente, por G. P. Thomson, Ponte, Trillat. Se ve sobre las figuras 17 y 18 los buenos Clichés comunicados por Trillat, mostrando la difracción de electrones monocinéticos (formados en ampolla de Coolidge) a través de una hoja de oro batido, de estructura fibrosa con cristales orientados (fig 17), y la difracción de tales electrones a través de un depósito electrolítico formado de pequeños cristales de oro orientados en todo sentido (fig. 18) de donde la disposición circular de los electrones difractados (difracción análoga a la descubierta por Debye y Scherrer, de los rayos X por los polvos cristalinos).

Agreguemos, sin otros detalles, que nuestro conocimiento de la realidad electrónica se está aún enriqueciendo, recientemente, por la de un carácter importante: la existencia de un momento cinético (spin) y de un momento magnético, indicando la *rotación del electrón* sobre sí mismo. Y como una rotación no tiene el sentido puro de un elemento sin estructura, una *complejidad interior del electrón es posible suponer*.

Tal es el contenido actual del concepto de electrón. Debemos cuidarnos de atribuir a este elemento las propiedades familiares de los objetos que pertenecen a nuestra escala, propiedades que, a este grado de sutileza, pueden perder toda significación.

**125.- Magnitud del electrón.**—Por ejemplo debemos prevenirnos de conservar para el electrón la noción de volumen que guarda el sentido familiar de volumen para una bola de billar. Si, entonces ensayamos con J. J. Thomson de asimilar este electrón a una burbuja de rayos *a definida*

(en el interior de la cual el campo será nulo) podemos calcular que parte  $\mu$  de su masa, es electromagnética; es suficiente escribir que, para las velocidades  $v$  pequeñas, la energía  $\mu v^2 / 2$  del electrón es igual a la de su huella electromagnética, esto es decir a la integral  $\int_{\alpha}^{\infty} H^2/8\pi \cdot dV$  extendido al volumen  $V$  exterior al electrón, donde  $H$  designa el campo magnético que es  $ev \sin\alpha / r^2$  a la distancia  $r$ , en la dirección inclinada de  $\alpha$  sobre la dirección del movimiento. Más simplemente se puede tener la masa  $\mu$  calculando la energía  $\int_{\alpha}^{\infty} H^2/8\pi \cdot dV$  del campo eléctrico exterior al electrón, después (H. Poincaré) la energía superficial de la película esférica electrizada que constituye el electrón y dividiendo todo por el cuadrado ( $c^2$ ) de la velocidad de la luz.

En uno y otro caso, y ya que la masa  $\mu$  alcanza como máximo la masa  $9.10^{-28}$  del electrón, se encuentra que el radio  $a$  de la carga electrónica es a lo menos igual a  $3.10^{-13}$  cm, lo que es alrededor del 100 milésimo del radio de un átomo.

Pero parece incierto que la masa del electrón sea únicamente debido al hecho que está cargado. Si esta masa tiene por una parte otro origen, la carga debe ocupar un volumen superior al que hemos calculado. Sin poder así demostrar, digamos que es esta búsqueda justo a la distancia del centro del electrón se aplica la ley de Coulomb, de hecho para explicar las frecuencias de las luces que pueden surgir del átomo, que es lo que más razonablemente conduce a decir que el electrón se resume a una esfera de diámetro probablemente inferior a  $10^{-12}$  cm.

**126.- Electrón positivo o positrón.**—No hemos hasta aquí dado cuenta de la electrificación positiva que lleva a los electrones a la materia neutra. Ahora bien, por razones teóricas, Dirac había previsto la existencia de electrones positivos (o positrones), simétricos en todo sentido a los electrones negativos (o negatrones).

Tales positrones se descubrieron después por Anderson (1933) estudiando los rayos cósmicos, donde la existencia en primer lugar es demostrada por la ionización espontánea de la atmósfera (113).

Ya Skobelzyn había hecho visibles estos rayos por la expansión de Wilson. Produciendo esta expansión en un campo magnético intenso, Anderson mostró que al lado de trayectorias no desviadas correspondientes a los proyectiles demasiado rápidos, se encuentra en números comparables, los rayos curvados en dos sentidos opuestos, y de allí, después, presentan todos de hecho los mismos aspectos. Blackett después fotografió los haces secundarios donde muchas decenas de pares de positrones y negatrones se han engendrado y lanzado simultáneamente.

Así descubiertos en los rayos cósmicos, los positrones han sido por consecuencia producidos experimentalmente. Irene Curie y Joliot han en particular mostrado que, atravesando un átomo, un fotón de energía superior al millón de electrón volt se puede materializar, engendrando un

par de electrones, positrón y negatrón (donde la masa total vale precisamente  $10^6 \text{ eV}/c^2$ ) lanzados con la energía contenida en excedente en el fotón. El fenómeno exactamente inverso (desmaterialización de un par de electrones de signos contrarios con emisión de un fotón único) no ha sido aún constatado. Al menos esta desmaterialización se puede constatar (Joliot y Thibaut, publicaciones datadas el mismo día) con emisión simultánea de dos fotones cada uno de 500.000 electrónvolt (Joliot).

La realización de la metamorfosis de la luz en materia y de la materia en luz, parece tener una significación cosmogónica profunda.

## CAPÍTULO ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS

**127.—La realidad de las moléculas y de los átomos.—**Hemos establecido de hecho que bien se puede decir indudable, la existencia de las moléculas y de los átomos. La fuerza de nuestra demostración tiende a esto, que las propiedades o los fenómenos, que difieren tan profundamente como parece posible, no solamente se explican si existen las moléculas y los átomos (como es el caso para las leyes de las combinaciones químicas), pero imponiendo tan exactamente la misma tabla de valores para las masas de estos diversos granos . Es así que:

la viscosidad de los gases,  
la repartición vertical de las emulsiones,  
la actividad del movimiento browniano de translación,  
la del movimiento browniano de rotación,  
las fluctuaciones de densidad en emulsión concentrada,  
la velocidad de difusión de las materias disueltas,  
el espectro de la radiación isoterma,  
el azul del cielo y la difusión de la luz por los gases,  
la discontinuidad de las cargas eléctricas,  
el espesor medido de la capa elemental de un cristal líquido o sólido,

en fin (como veremos luego) el cómputo de los proyectiles alfa que detenidos, forman una masa conocida de helio o separados una cantidad medida de calor,

imponiendo todos al número N de Avogadro un valor comprendido en un intervalo que converge de más en más en el valor  $61.10^{22}$ , generalmente admitido.

Se está sobrecogido de admiración ante el milagro de las concordancias tan precisas a partir de fenómenos tan diferentes. En primer lugar que se encuentre el mismo valor por cada uno de los métodos, variando tanto como es posible las condiciones de su aplicación, luego sobretodo que los números así obtenidos por caminos tan diversos coinciden, esto da a la realidad molecular una verosimilitud bien vecina a la certidumbre.

Portanto, y si fuertemente se impone la existencia de las moléculas o de los átomos, se debe siempre estar en estado de expresar la realidad visible sin hacer llamado a los elementos aún invisibles. Y esto es en efecto muy fácil. Es suficiente eliminar el número  $N$  de Avogadro entre las  $n$  ecuaciones que sirven para determinar y obtener  $(n-1)$  ecuaciones donde no figuran más que las realidades sensibles, y que expresan las conexiones profundas entre los fenómenos en primer momento completamente independientes, pero de hecho todos unidos por la realidad molecular subyacente.

Por ejemplo, eliminando  $N$  entre la ecuación de la radiación negra y la ecuación de repartición vertical de una emulsión, se encuentra una relación que permite prever el gradiente de la concentración según la altura, de una emulsión de esférulas de 1 micrón en el agua a la temperatura ordinaria, si se ha medido la intensidad de la luz amarilla en la radiación salida de la abertura de un horno donde se tiene hierro en fusión. ¡De suerte que el físico que observa el horno estará en estado de verificar los puntos que el observa en la emulsión! Y esto sin que sea necesario hablar de las moléculas.

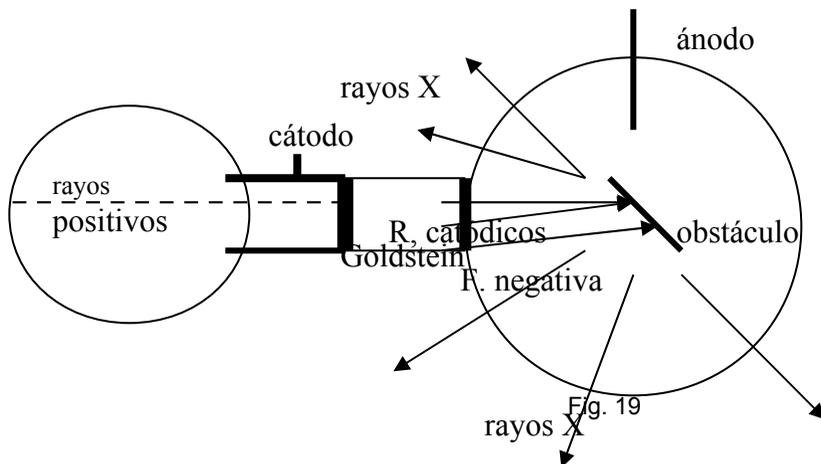
La misma conclusión deberá ser sacada cada vez que, imaginando cualquier otra estructura oculta, se explicarán dos fenómenos por dos ecuaciones concordantes haciendo intervenir esta estructura bastará eliminar entre estas dos ecuaciones entonces el parámetro caracterizante de esta estructura, para descubrir una ley que une todos los elementos perceptibles.

Pero, bajo pretexto de rigor, nosotros no tendremos la torpeza de ocultar la intervención de estructuras ocultas, en el enunciado de las leyes que nosotros no habríamos obtenido sin su ayuda. Esto no será arrancar un tutor vuelto inútil para una planta vigorosa, esto será cortar los racimos que el aumento y el deshielo desarrollan.

Hemos probado la existencia de los átomos, demos penetrar en su interior, Y nosotros debemos asombrarnos de traer en un vacío absoluto, esparcir, a distancias relativamente prodigiosas, de los corpúsculos inimaginablemente pequeños.

**128.- Rayos positivos.**—Nuestra primera fuente de información será el estudio de los átomos(o también de las moléculas) que han perdido uno o muchos electrones. De tales átomos vueltos de hecho positivos, toman en el vacío o en un gas muy rarificado, bajo la acción de un campo

eléctrico, una velocidad creciente. Así lanzados ellos describen los rayos positivos que capturan por un campo eléctrico, o un campo magnético, serán curvados en sentido inverso de donde curvaran los rayos catódicos. Tales son precisamente los caracteres de ciertos rayos después de mucho tiempo descubiertos por Goldstein (1886) en la descarga de un gas rarificado.



Estos rayos de Goldstein nacen en la cara interna de la faja luminosa, que más allá del espacio de sombra de Crookes, rodeando al cátodo, paralelamente a él (en tanto lo permite la pared de la ampolla). Después ellos se dirigen hacia este cátodo, excitando luego en el gas residual, sin duda en razón de su velocidad creciente, una luminosidad creciente, máxima sobre el cátodo mismo, luminosidad en la cual todo obstáculo interior a la faja produce sombra, esto que muestra precisamente el lugar de origen de estos rayos (fig. 19). Si en este cátodo se hace un pequeño orificio, supuestamente unido a las paredes de la ampolla de manera que la descarga no pueda contornear (o mejor, como manteniendo comprimido, de suerte que este orificio de acceso a una región donde el potencial es prácticamente constante), la luminosidad se prolonga más allá del orificio en un haz rectilíneo (Kanal-strahl de Goldstein<sup>(1)-</sup>) capaces de excitar diversas fluorescencias (particularmente sobre la willemita) y de registrar fotográficamente su impacto.

Yo había podido constatar en el cilindro de Faraday (1895) que las cargas positivas penetrando a través de un orificio al interior del espacio protegido por el cátodo, pero no podía atribuir con certeza estas cargas a los rayos de Goldstein que si ellas cesaban de llegar al cilindro al mismo tiempo que se desviaban suficientemente estos rayos – lo que no fue en primer lugar realizado.

Los rayos de Goldstein <sup>(1)</sup> pueden entonces ser desviados como los rayos catódicos, pero mucho más difícilmente. (Goldstein los creyó insensibles al imán y no estaba mismo puesta la cuestión para el campo eléctrico). La desviación para el campo magnético, de sentido inverso a la de los rayos catódicos, fue en primer lugar establecida. Y se reconoció poco después que una desviación, igualmente de sentido contrario a la sufrida por los rayos catódicos, pero exigiendo para producirse con la misma importancia un campo mucho más intenso, se produce entre las armaduras de un condensador plano dispuesto en el vacío donde pasan los rayos.

Estos dos fenómenos prueban definitivamente que los rayos de Goldstein son los rayos trazados por los proyectiles positivos (átomos o grupos de átomos) muchas miles de veces más pesados que los electrones (Wein, 1901).

(1).- Rayos canales.N.T.

**129.- Espectrógrafos de masa.**—Pero las desviaciones estaban muy mal definidas, porque los rayos positivos desviados se hacían muy imprecisos sin duda porque cada proyectil cambia frecuentemente de carga, cuando gana o pierde un electrón por choque contra las moléculas del gas restante. (Wien, J. J. Thomson.)

Se suprimirá estos choques en la región de observación y se realizó por medio de una bomba auxiliar un vacío extremo, posible si esta región y la región donde la presión guarda el valor necesario a la producción comunicando solamente por el canal expresamente muy fino, , donde precisamente se introducen los proyectiles, en adelante inalterados, que describirán el rayo positivo estudiado.

En este vacío extremo, J. J. Thomson desvió este rayo entre los polos planos de un electroimán, que al mismo tiempo son las armaduras de un condensador, de manera de superponer un campo eléctrico y un campo magnético uniformes perpendiculares al rayo. Las ecuaciones que dan cada una de las dos ecuaciones componentes de la desviación global mostraban que entonces los proyectiles de la misma clase (igual carga específica  $e/m$ ), pero de velocidades diversas, deben golpear una pantalla perpendicular a su dirección inicial a los diversos puntos de una misma parábola (fig 20) , cuyo parámetro da  $e/m$ , la velocidad la más grande correspondiente al punto donde se interrumpe la parábola.

Se dibujan entonces, en efecto, sobre la pantalla, una o muchas parábolas bien netas correspondientes probablemente cada una a una clase de proyectiles cuya relación  $e/m$  que de hecho corresponde siempre a un proyectil molecular posible en el gas estudiado.

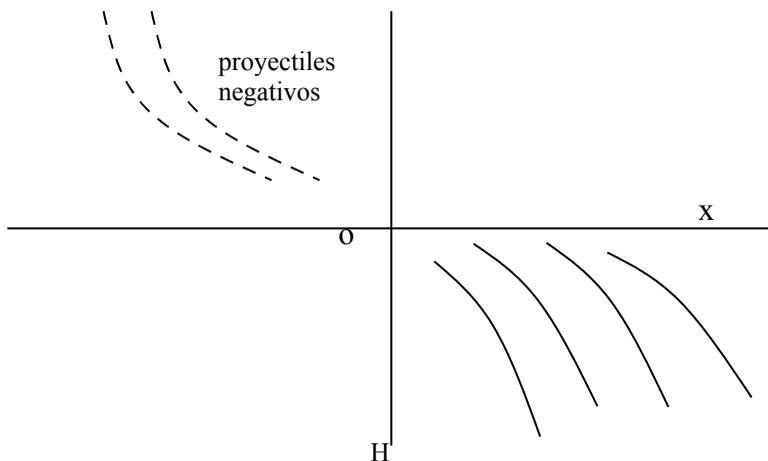


Fig. 20

En general, no se vacilará sobre la masa  $m$  relativa a cada relación  $e/m$  así obtenida. Si por ejemplo se tiene un  $e/m$  correspondiente a  $H^+$ , no se imaginará (no teniendo ninguna razón para esto) un proyectil de masa 3 y de carga 3. J. J. Thomson así mostró los proyectiles  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $He^{++}$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $CH_4^+$ , etc. Demostró además la existencia de iones todos de hecho inesperados, tales como  $CH_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $He_2^+$ , etc. Asimismo pudo caracterizar los proyectiles negativos (dando las parábolas en el cuadrante opuesto a  $O \times H$ ) sin duda formados por captura de electrones justo antes de atravesar el cátodo, por estos iones en primer lugar positivos, y entonces lanzados hacia este cátodo, pero que, por choques, antes de llegar, son neutralizados, pues cambian de signo sin perder aún todo su impulso. Especialmente los iones  $H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^-$ , son así mostrados.

La precisión, muy buena para los elementos ligeros se hace débil cuando  $m$  crece, y, además, los proyectiles de una misma clase, reparten sus impactos sobre un gran arco de parábola, pudiendo dar una impresión demasiado débil. Aston obtuvo más sensibilidad y, mucho más precisión para los átomos pesados, con otro dispositivo de desviación. Después de ser establecida transversalmente por acción de un campo eléctrico perpendicular, el haz de rayos se curva en sentido inverso en un campo magnético uniforme, igualmente perpendicular a su dirección, y, esta vez, perpendicular también al campo eléctrico (fig. 21).

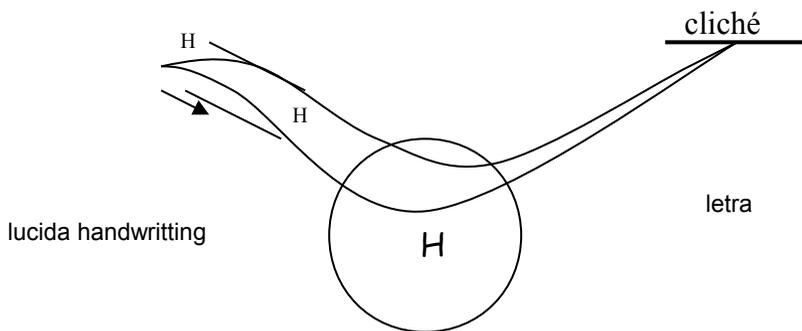


Fig. 21

El cálculo muestra entonces, y se verifica, que existe un punto donde convergen todos los proyectiles de igual  $e/m$ , relación que se conocerá al mismo tiempo que la posición de este punto. La serie de tales puntos se puede registrar sobre un cliché, en un “*espectro de masas*” discontinuo, donde cada punto ennegrecido revela una clase determinada de proyectiles positivos. La precisión puede llegar al diez milésimo.

**130.—Isótopos.—Ley de Prout.**— La determinación de la masa específica  $m/e$  de los proyectiles que trazan los rayos positivos permite, cuando no se vacila sobre la carga  $e$ , obtener la masa  $m$  de los diversos átomos, con una precisión al menos igual a la de los métodos químicos.

Se notará que la separación de los proyectiles se hace según sus inercias la longitud de los rayos positivos sin considerar sus propiedades químicas, esto a permitido un nuevo análisis de los cuerpos que la química da como simples.

Ya con su dispositivo J. J. Thomson había encontrado (1913) que el neón (peso atómico 20,2) da dos parábolas correspondientes a los pesos atómicos enteros 20 y 22. Se volverá así a la concepción que Soddy formuló después de la discusión de las metamorfosis radioactivas, y según la cual podían existir cuerpos simples, prodigiosamente parecidos, que una vez mezclados, no son separables sino con la más extrema dificultad, estos son los elementos isótopos (esto es decir cuyos nombres serán puestos a un mismo lugar en la lista de los elementos).

Aston, después de haber encontrado este resultado constata que el litio (peso atómico 6,1) es una mezcla de dos litios (6 y 7), que el cloro

(peso atómico 35,456) es una mezcla de dos cloros (35 y 37), que el cobre (63,6) es una mezcla de dos cobres (63 y 65) y, más generalmente, que todo cuerpo simple cuyo peso atómico difiere netamente de un número entero es una mezcla de una "pléyade" de elementos isótopos (11 al menos para el estaño) de pesos atómicos sensiblemente enteros (y por ello cercanos). Esto está de acuerdo con una vieja intuición del médico inglés Prout, según la cual todos los cuerpos simples están hechos con hidrógeno.

La alta precisión de las mediciones muestra que sin embargo subsisten pequeñas diferencias irreductibles; los pesos atómicos son todos un poco superiores a los enteros si el hidrógeno se hace igual a 1. Pero por ejemplo se hacen enteros lo más cerca posible que 0,001 en más, los pesos atómicos 4 de He, 12 de C, 16 de O si se toma igual a 1,0078 (Aston, después Costa) para el hidrógeno. Esto hace una pérdida de 3 centigramos entonces de la coalescencia de 4 átomos de hidrógeno en 1 átomo de helio. Esta pérdida representa (Langevin, 1913), de conformidad con la dinámica relativista, la masa  $E/c^2$  ( $c$  designa la velocidad de la luz) de la energía  $E$  liberada al momento de la coalescencia<sup>(1)</sup>-. Esto hace sensiblemente para esta energía, en ergios, el enorme valor de  $3 \cdot 10^{19}$ , entonces que, según la misma teoría, la energía irradiada en las más violentas de nuestras reacciones de laboratorio no significa más que una pérdida de masa atingente al cien millonésimo de gramo por átomo gramo.

En definitiva pensamos que en efecto :

*Todo átomo puede ser engendrado por coalescencia de átomos de hidrógeno, con una variación de energía que, evaluada en gramos, es siempre pequeña, si bien que muy grande en relación a nuestras reacciones químicas.*

Es esta la forma bajo la cual nosotros enunciamos la ley de Prout.

Entendemos por *número másico* de un elemento, el número entero que es cercano al peso atómico del elemento (por ejemplo, 1 es el número másico del hidrógeno de peso atómico 1,0078); se ve que este número másico designa, en la hipótesis de Prout, el número de átomos de hidrógeno combinados en el átomo considerado.

Señalemos como ejemplo notable de isotopía que se ha descubierto recientemente un isótopo del hidrógeno (Urey, Washburn, Lewis, 1932) de peso atómico sensiblemente igual a 2 (exactamente 2,013). Este hidrógeno pesado o deutohidrógeno o deuterio existe en el hidrógeno natural en proporción de alrededor de 1/6.000. Se le obtiene cómodamente electrolizando el agua (se acumula formando el agua pesada en la parte aún no descompuesta). Se puede así obtener, en cantidad cualquiera, del agua pesada pura  $D_2O$ , el hidrógeno pesado  $D_2$ .

El agua semipesada DOH, o el hidrógeno semipesado DH existe también, bien entendido, toda una química nueva del hidrógeno después.

(1).- Yo hice observar, en un tiempo donde las teorías formuladas no explicaban más que para una quincena de millones de años la persistencia de la radiación solar, que la coalescencia del hidrógeno en átomos más pesados sería suficiente para dar esta radiación durante 100.000 millones de años (Ann. de Phys., 1919), esto satisface largamente a las exigencias de la geología. Luego se encuentran las razones para pensar que de las transformaciones mucho más exotérmicas aún pueden evaporar en fotones la materia de una estrella, en la cual la duración de la evolución puede sobrepasar el trillón de años.

**131.- Rayos alfa.**—La velocidad de los proyectiles positivos engendrados en la descarga de un gas rarificado no pasa el millar de kilómetros por segundo (estas velocidades pueden al final ser aumentadas, en el espacio vacío que se realiza más allá del cátodo, por un campo eléctrico paralelo al rayo).

Existen otras fuentes de rayos positivos. Ya vimos que ciertos elementos “radiactivos” emiten continuamente los rayos  $\beta$  negativos y los rayos gamma luminosos, respectivamente más penetrantes que los rayos catódicos y los rayos X de nuestros tubos de descarga. Existen también los elementos de donde surgen continuamente los rayos positivos “alfa”, mucho más rápidos que los rayos de Goldstein.

Estos rayos alfa, muy ionizantes, excitan sobre el sulfuro de cinc o el diamante una fluorescencia que Crookes mostró que se resuelve en la lupa en cintilaciones computables que él interpreta enseguida como puntos de impactos de proyectiles atómicos hechos individualmente perceptibles.

Esta fluorescencia, o la impresión fotográfica o la ionización en una lámina delgada de aire perpendicular a los rayos (Bragg), conserva el mismo orden de magnitud en tanto que la distancia a la fuente no sobrepase un cierto valor, fijado por cada sustancia fuente de rayos  $\alpha$ , que miden el recorrido de los rayos  $\alpha$  estudiados (del orden de algunos centímetros en el aire); más allá de esta distancia, digamos en el cuarto de milímetro que sigue, cada uno de estos efectos se hace bruscamente nulo, sin duda porque el proyectil se hace fácilmente desviable pierde en una trayectoria pelotoneada sobre el lugar su impulsión residual.

Los rayos  $\alpha$  tienen un tal recorrido definido en toda sustancia pudiendo así atravesar mismo una hoja compacta de algunos micrones de espesor, en vidrio, por ejemplo.

Rutherford mostró que los proyectiles alfa son los átomos de helio privados de dos electrones y lanzados con una velocidad que puede pasar los 20.000 kilómetros por segundo. Esta demostración resulta de la medida de las desviaciones en los campos eléctrico y magnético (la cual da  $e/m$  y  $v$ ), y de él hecho de que el espectroscopio revela la presencia de helio en un recinto perfectamente cerrado en el cual penetran, a través de una hoja delgada de vidrio, los rayos alfa.

Más fácilmente que los rayos  $\beta$ , los rayos alfa son individualmente revelados por el método de Wilson en una atmósfera

saturada de vapor de agua. La figura 22 (al final del capítulo) muestra la emisión, por una fuente radiactiva minúscula de dos clases de rayos alfa, que recorren respectivamente 4,7 y 7 centímetros (cliché de Irene Curie). Se ve que justo hasta el final de su recorrido, los alfa son prácticamente rectilíneos.

La ionización a lo largo de cada rayo es tan intensa, y por consiguiente las gotitas tan cerradas que cada trayectoria toma el aspecto de un hilo blanco, espeso y continuo.

**132.—Número de Avogadro por el recuento de los rayos alfa.**-- En consecuencia de que el conteo de los rayos alfa es posible, se concibe que, por las experiencias pueden ser difíciles, pero en principio extraordinariamente simple, *se podrá contar uno a uno los átomos que forman una masa dada de helio*, esto es decir obtener directamente el número  $N$  de Avogadro,

Se ha comenzado por determinar el número de proyectiles alfa emitidos en un segundo por una masa pequeña, pero conocida, de un cuerpo radiactivo alfa (como el polonio) extendido en una hoja muy fina sobre una pared cualquiera. Esta enumeración es hecha (Regener) según las cintilaciones excitadas, o (Rutherford), según las impulsiones producidas por estos proyectiles sobre un electrómetro cuando pasan entre las armaduras de un condensador de campo justo suficiente para que determinen un efecto Townsend (112) (contador de Geiger). Impulsiones que pueden ser registradas fotográficamente. (fig 23, al final del capítulo).

Después se ha medido el volumen de helio engendrado en un tiempo conocido por una masa tan grande como sea posible del mismo cuerpo radiactivo. el número  $N$  de Avogadro se obtuvo (Dewar, Boltwood y Rutherford, Mme. Curie y Debierne, de 1909 a 1914) con un valor de alrededor de  $65 \cdot 10^{22}$ .

Se arribó al mismo resultado ( $64 \cdot 10^{22}$ ) midiendo la carga positiva  $Q$  proyectada en un tiempo dado por  $n$  proyectiles alfa, lo que da la carga electrónica e como igual a  $Q/2n$ , y por resultado  $N$  como cociente del faraday por e. (Regener, Rutherford y Geiger, 1909).

Y se llegó aún al mismo resultado ( $60 \cdot 10^{22}$ ) midiendo la energía  $W$  del calentamiento producido alrededor de una fuente radiactiva para  $n$  proyectiles alfa de velocidad conocida  $v$ . El cociente  $2W/nv^2$  da la masa  $m$  del átomo de helio y, por consiguiente todas las magnitudes moleculares (Rutherford).

**133.—Electrones planetarios y núcleo.**—Ahora nosotros estamos en estado de atacar el problema de la estructura de los átomos.

Nosotros admitimos que los electrones que se expulsan preexisten en los átomos. Busquemos su número.

No hay probablemente más que uno en el átomo de hidrógeno, porque es en él solo que no se lo pudo obtener jamás con una carga

positiva indicando la pérdida de dos electrones. Llamaremos protón el elemento positivo que resulta del átomo de hidrógeno después de perder su único electrón y admitiremos que preexiste, como electrón antes de esta expulsión. El electrón contiene  $1 / 2.000$  de toda la masa del átomo neutro. (de igual manera llamaremos deutón al elemento positivo que viene del átomo de deuterohidrógeno por la pérdida de su único electrón.

El átomo de helio, que sucede al hidrógeno en el orden de masas aparece ya en los rayos de Goldstein como proyectil que ha perdido dos electrones. No puede perder sin duda todavía más, porque el tiene solamente esta carga cuando, proyectil constituyente de los rayos alfa él sufre los choques moleculares alrededor de 1.000 veces más violentos. Llamamos helión al elemento positivo bivalente muy estable que, con dos electrones constituye el átomo de helio.

Para ir más lejos, trataremos de comprender como los electrones pueden mantenerse en estado estacionario en el seno de un átomo si la ley de Coulomb subsiste.

J. J. Thomson supuso que estos electrones se clavan en el interior de una esfera homogénea e invisible de electricidad positiva, justo para que cada uno de ellos permanezca en equilibrio entre la atracción coulombiana, al nivel donde se encuentra, y la repulsión debida a los otros electrones.

Yo supuse por otra parte <sup>(1)-</sup> que cada átomo es comparable a un sistema solar en miniatura en el cual, a distancias relativamente inmensas, los electrones gravitarían alrededor de un "sol" positivo, sobre las órbitas, en cada punto de las cuales, fuerza eléctrica y fuerza de inercia se equilibran.

Algunos años más tarde, Rutherford repitió, (citándola) esta sugestión, y por esta vía, obtuvo las informaciones de importancia capital sobre la estructura de los átomos, descubriendo e interpretando las desviaciones que una pantalla puede hacer sufrir a los rayos alfa que la atraviesan.

Ya nosotros habíamos dicho que los rayos alfa que se detienen en el aire después de algunos centímetros de recorrido rectilíneo, atraviesan sin alterarlas las hojas compactas (átomos unidos, los unos contra los otros) de no importa de que materia, bajo un espesor que puede sobrepasar el centésimo de milímetro.

Este hecho que un proyectil alfa puede atravesar en línea recta hasta 100.000 átomos parece incomprensible en el modelo de J. J. Thomson (las esferas positivas continuas de helio y de los átomos existentes deben coexistir en un mismo lugar en tanto son atravesados). Esto va a explicarse asimismo en la concepción del átomo planetario.

Según esta concepción, suponemos cada átomo formado por un núcleo positivo , prácticamente puntual y , relativamente muy pesado, alrededor del cual circulan , a distancias enormes un cortejo de planetas negativos ligeros. En cuanto a las moléculas , nosotros vimos a los sistemas polinucleares , comparables a las estrellas múltiples donde los

componentes estarían dotados de satélites, los núcleos componentes estarían así unidos uno con otro por los electrones puestos en común (la teoría de esta unión puede sin duda explicar las valencias químicas)

En estas condiciones, el núcleo más ligero, el del átomo de hidrógeno, se identifica con lo que llamaremos "protón", en el cual toda la masa se concentra en un "punto".

De la misma manera, el núcleo de helio se identifica con lo que llamaremos "helión". Los heliones son alrededor de 8.000 veces más pesados que el electrón, y prácticamente puntuales, que bajo la forma de rayos alfa, atraviesan en línea recta una centena de miles de átomos en el seno de una materia compacta.

Es que esta materia "compacta" es realmente vacía, donde los puntos singulares cercanos son los núcleos y los electrones. Son impenetrables en las condiciones ordinarias de nuestra experiencia puede tener a la fuerte repulsión de los núcleos, todos positivos, ejerciendo los unos sobre los otros en seguida que ellos no están más resguardados detrás de los electrones de sus cortejos. Esto a que se llega bruscamente cuando, dos átomos son lanzados, o aún simplemente apretados, el uno contra el otro, las capas electrónicas exteriores comienzan a interpenetrarse.

Si es un electrón libre que es lanzado hacia un átomo, él podrá expulsar, tal o cual electrón demasiado cerca de él (se hacen, por este hecho, lentos y se desvían) Podrá así atravesar la capa electrónica protectora, ser atrapado y desviado por la atracción de un núcleo que quedará prácticamente inmóvil (como un cometa, acelerado primero, después mas lento, es desviado por el sol) y salir del átomo en una dirección cambiada. Así se explica el pasaje de los rayos catódicos a través de las "ventanas" de Lenard, o a través de un espesor notable de gas, con una ionización y un resultado de desviación que pueden hacer visibles una expansión de Wilson.

(1).- Les hypothèses moléculaires; Revue scientifique, 1901

**134.—Verificación precisa de la teoría nuclear. Números electrónicos.**—Examinemos ahora a lo que se puede llegar cuando un helión (y de forma general cuando un núcleo privado de su cortejo electrónico) se lanza contra un átomo (o molécula). En general, teniendo una carga del mismo orden que la del electrón, pero siendo mucho más pesado él atravesará al átomo con una desviación insignificante. Podrá al final, siempre con una desviación insignificante, pasando tan cerca de tal o cual electrón, atraerlo bastante, para lanzarlo fuera de su órbita (ionización). Será por este hecho, un poco lento y desviado de manera siempre insignificante. Es así como se comportan los proyectiles alfa, ionizantes, de carga fija y recorrido rectilíneo.

Sin embargo, nuestro helión puede ser dirigido hacia el centro del átomo, que ocupa el núcleo. Entonces (en tanto que al seno de una

esfera homogénea de electricidad la causa de desviación será despreciable) las fuerzas relativamente enormes actuarán y el helión será francamente desviado. El cálculo es hecho desde hace largo tiempo en mecánica celeste (por la ley de Coulomb de la misma forma que la ley de gravitación) En el caso (el más general) donde el núcleo actuante, francamente más pesado que el helión, queda prácticamente inmóvil, este helión describe (fig. 24) una rama de hipérbola teniendo el núcleo como foco (exterior). Sea  $\varphi$ , el ángulo de las asíntotas (o desviación); sea  $2e$  la carga del helión,  $Ze$  la del núcleo actuante,  $p$  la distancia de este núcleo a la dirección inicial del rayo, en fin,  $m$  y  $v$  la masa y la velocidad del helión; el cálculo da:

$$\operatorname{tg} \varphi / 2 = 2e \cdot Ze / pmv^2$$

Más generalmente, un cálculo análogo se hace para toda relación de las masas del helión y del núcleo (utilizando un referencial ligado al centro de gravedad de estas masas).

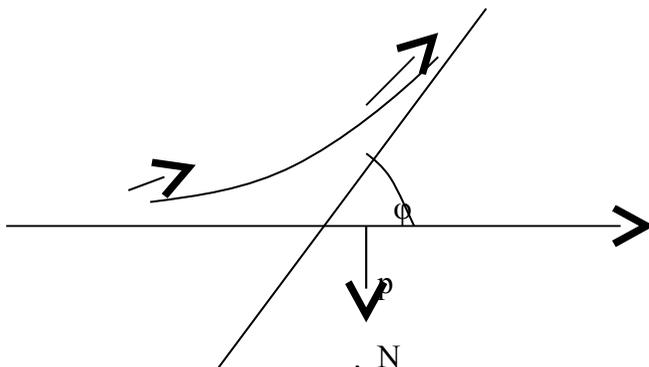


Fig. 24

Si por tanto la teoría nuclear es exacta, se concluirá que un rayo alfa puede atravesar un átomo. Por ejemplo para  $v$  igual a 15.000 km/seg, y  $Z$  igual a 30, una desviación superior a 30 grados se producirá cada vez que  $p$  sea inferior a  $4 \cdot 10^{-12}$  cm.

Rutherford ha mostrado en efecto, observando sobre una pantalla fluorescente las escintilaciones enumerables producidas por un haz de rayos alfa, que si se corta este haz por una pantalla (bastante delgada para ser atravesada) se ve aparecer, afuera los impactos de los rayos no desviados, una pequeña proporción de impactos fuertemente desviados.

El número  $Z$  de electrones "planetarios", o número electrónico del átomo, será calculado por la ecuación precedente si se sabe que valor de  $p$  corresponde a un valor  $\varphi$  de la desviación.

Con este fin, tomamos una pantalla hecha por una hoja fina de un cuerpo simple (aluminio, cobre, plata o platino) Sea  $n$  el número de átomos (calculable) contenido en esta hoja por unidad de superficie. La fracción "sensible" (es decir que dan las desviaciones superiores a  $\varphi$ ) de la superficie  $s$  golpeada por el haz será  $n\varphi^2s$ . Si, por un número  $N$  conocido de rayos incidentes,  $\delta$  es el número de desviaciones superiores a  $\varphi$ , se debe tener:

$$\delta / N = n\pi\varphi^2s / s = n\pi\varphi^2$$

esto da la distancia  $p$  correspondiente a  $\varphi$ .

El número electrónico  $Z$  luego en consecuencia, con un valor que debe ser independiente del valor elegido para  $\varphi$ , y del espesor de la hoja (puede que  $n\pi\varphi^2$  quede pequeño, de suerte que la probabilidad que un rayo se corte dos veces en la hoja es muy débil.) Esto es lo que se constató para todos los cuerpos simples estudiados. Yo insisto sobre que la constancia de  $Z$ , cuando  $p$  decrece, prueba que todos los electrones están lejos del núcleo.

Las mejores medidas (Chadwick) han sido hechas sobre cobre, plata y platino. Los números electrónicos correspondientes son respectivamente 29, 47 y 77 (el error no puede superar la unidad)

Observemos que se encuentra un sólo número electrónico para una mezcla de muchos isótopos (digamos por ejemplo para el cobre): los isótopos de una misma pleyade tienen el mismo número electrónico.

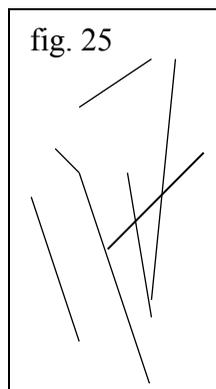
Los choques sobre trayectorias de rayos alfa pueden producirse en medio gaseoso. Ellos se pueden hacer individualmente visibles por expansión de Wilson. Se ve (fig. 25) (cliché de Blackett) una fotografía de rayos alfa donde uno es desviado por choque sobre una molécula de aire, suficientemente ligera para ser ella misma proyectada según una trayectoria fuertemente ionizante. En la hipótesis, verificada al mismo tiempo, donde la energía cinética y la impulsión se conservan, las tres trayectorias están en un plano y sus ángulos permiten calcular las relaciones de las masas que se chocan (P. Auger y F. Perrin, y Blackett).

Se pueden determinar los números electrónicos por la observación de tales "choques" en medio gaseoso, argo, por ejemplo (P. Auger y F. Perrin)

Brevemente, nosotros miraremos como establecido que cada átomo está constituido por un "sol" nuclear positivo en el cual se encuentra concentrada toda la masa del átomo, y por los electrones, de carga total equivalente, circulando a enormes distancias alrededor de este núcleo.

La serie de cuerpos simples correspondientes, como veremos, tiene todos los números electrónicos posibles.

La discusión detallada de las experiencias que se acaban de resumir conducidas a aplicar



rigurosamente la ley de Coulomb a distancias por debajo del diez milésimo de angström. Más allá, una divergencia creciente aparece, por las desviaciones de los heliones exploradores, entre la repartición observada y la repartición calculada. Nosotros pensaremos en consecuencia o, que un tipo nuevo de fuerza interviene entonces, o que la ley de Coulomb no se verifica más, o (sin excluir estas hipótesis) que el helión y el núcleo demasiado próximos el uno del otro no pueden ser mirados más como puntuales.

Podemos en todo caso asegurar que el núcleo tiene menos

Fig. 25

lugar en el átomo que el sol en la esfera que engloba la órbita de Neptuno.

**135.--La carga nuclear determina el estado de la serie.**—El núcleo no se manifiesta más que por su carga a los electrones que el retiene prisioneros. Después, ya que por otra parte el átomo tiene propiedades definidas y constantes, que (lo que no tiene equivalencia en la mecánica celeste) el valor de esta carga nuclear determina, en el espacio y el tiempo, un régimen permanente para el cortejo de electrones que, con este núcleo, forman el átomo neutro. Si entonces pueden existir dos núcleos que, bien que intrínsecamente diferentes, tengan la misma carga, los cortejos con que ellos se revestirán no serán discernibles, y los dos átomos así formados reaccionarán de igual manera de no importa que otro átomo donde el cortejo viene a chocar el suyo, esto quiere decir, que ellos tendrán las mismas propiedades químicas. Pero supongámoslos los dos ionizados por la pérdida de un mismo número de electrones, entonces si ellos tienen masas diferentes, podrán, una vez lanzado a lo largo de los rayos positivos, ser separados por la acción combinada de campos eléctrico y magnético.

Esto nos recuerda que precisamente los átomos ionizados de ciertos “cuerpos simples”, lanzados a lo largo de rayos positivos, dan un espectro discontinuo de masas cuando ellos son químicamente inseparables. Y no es entonces difícil pensar que los átomos “isótopos” que forman un cuerpo simple “natural” deben tener el mismo número electrónico, la misma carga nuclear. Esto nos conduce al estudio de la dispersión de rayos alfa por una mezcla de isótopos tales como el cobre

Todos los electrones del cortejo electrónico no juegan sin duda el mismo rol, y la energía necesaria para la ionización varía sin duda según el electrón arrancado.

El átomo mutilado por ionización se puede reparar por recombinación con un electrón libre, ya que en definitiva un cuerpo simple irradiado por los rayos X guarda sus propiedades. Pero el electrón recuperado no toma forzosamente el lugar primero dejado vacío, que ha podido ser llenado (entonces forzosamente con pérdida de energía) por otro electrón del cortejo, y ocupar un lugar menos estable, nosotros

entonces comprendemos que la reparación del átomo se hace en general por etapas discontinuas con emisión de rayos característicos del átomo.

**136.—Átomo de Bohr y mecánica cuántica.**—En todo caso nosotros no podremos comprender que por ejemplo un cortejo de 29 electrones (cobre) o mismo de un solo electrón (hidrógeno) tenga un estado medio definido sin ambigüedad, mientras que nosotros nos contentemos de aplicar en el átomo la mecánica de Galileo y de Newton (aún corregida por Einstein al punto de vista relativista). Porque esta mecánica permite una infinidad continua de estructuras. Se podrá bien completarlas por las condiciones limitativas muy importantes a la escala atómica (y que al final subsisten, puede ser a nuestra escala, pero que no se traducen más entonces que por las discontinuidades imperceptibles).

A partir de 1912, Bohr había descubierto los primeros elementos de esta *Mecánica cuántica*, considerando la más simple de estas estructuras atómicas, tal la del hidrógeno o de un ión hidrogenoide, formado por un núcleo de carga  $Ze$  reteniendo un electrón único de masa  $m$ .

La ley, siempre admitida, de equilibrio entre fuerza motriz y fuerza de inercia, da, para una órbita circular de radio  $a$  descrita alrededor del núcleo (prácticamente inmóvil en razón de su gran masa):

$$Ze \cdot e / a^2 = mv^2 / a \quad \text{o sino} \quad mv^2 a = Ze^2 \quad (1)$$

En medio de la serie continua de las órbitas de este modo imaginables, nosotros miraremos como son posibles las órbitas "cuantificadas", según una sugestión de Luis de Broglie que hemos ya indicado (nº 100) y que es menos arbitraria que esta, equivalente en cuanto al resultado, que había formulado Bohr.

Según esta sugestión, la longitud  $2\pi a$  de una órbita posible vale un número  $n$  entero de veces la longitud de onda  $h/mv$  (nº 99) del tren de ondas asociado al electrón que la recorre, de allí:

$$mv \cdot 2\pi a = nh$$

Elevando esta ecuación al cuadrado y dividiendo por la precedente tenemos:

$$a = n^2 \cdot \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{h^2}{Ze^2 m}$$

ecuación que da los radios de las órbitas posibles (proporcionales a los cuadrados de los números enteros sucesivos) a partir de los valores de  $h$ ,  $e$ ,  $m$ , que conocemos. En particular, esta fórmula indica una órbita mínima (con magnitud mínima para el sistema) donde el diámetro es de alrededor de un angström para el átomo H, la mitad para el  $\text{He}^+$ , el tercio para el  $\text{Li}^{++}$ , etc.

El estado de energía mínimo, por tanto el más estable, corresponde a la órbita mínima. Se dice que el átomo está en un estado de actividad cuando el electrón se encuentra sobre toda otra órbita, de rango  $n$ . Nosotros pensamos que entonces el electrón puede "caer" espontáneamente (según las probabilidades definidas que determinan la

“vida media” en el estado activo), sobre toda otra órbita  $n'$  (activación menor). Esto libera la energía bajo la forma de un fotón característico, que tiene por energía  $h\nu$  la diferencia de las energías internas de los dos estados, es decir:

$$h\nu = \frac{1}{2} Ze^2 \left( \frac{1}{a_{n'}} - \frac{1}{a_n} \right)$$

de donde resulta, según la expresión obtenida para  $a$

$$v = 2\pi^2 \cdot Z^2 e^4 m / h^2 (1/n'^2 - 1/n^2) = Z^2 R (1/n'^2 - 1/n^2)$$

con  $R$  cercano a  $3.10^{15}$ .

Ahora bien, es esto justamente lo que había dado la experiencia, al millonésimo, para las frecuencias de las diversas rayas del hidrógeno atómico (observado por ejemplo, en la descarga eléctrica), con  $R_H$  igual a  $3,290334 \cdot 10^{15}$ . En particular la célebre serie de Balmer (más de 30 rayas medidas, de intensidad decreciente, las primeras en el visible) se obtiene para  $n \Rightarrow 3$  y  $n' = 2$  (caída sobre la órbita de rango 2); además, las series correspondientes a  $n'=1$  (serie ultravioleta de Lyman) y a  $n' = 3$  (serie infrarroja de Paschen) son igualmente conocidas,

Para el helio ionizado, nuestra fórmula sugiere un espectro formado por la doble octava aguda como la del hidrógeno. De hecho la experiencia verifica rigurosamente esta fórmula pero con  $R_{He}$  igual a  $3,291669 \cdot 10^{15}$ . La pequeña desviación de las constantes  $R_H$  y  $R_{He}$  se puede prever teniendo en cuenta que el núcleo de masa  $M$  no queda de hecho totalmente inmóvil. La corrección que impone este “arrastré” (análogo al del sol por un planeta) se expresa multiplicando en nuestra fórmula  $R$  por  $M/(M+m)$ . Dividiendo entonces  $R_{He}$  por  $R_H$  el lector encontrará para  $m/H$  el valor  $1/1.845$  que nosotros conocemos. Esta es una verificación bien impresionante de la fórmula de Bohr.

Pero la teoría de Bohr no puede ser extendida igual, simplemente, para el átomo neutro de He. Este progreso es una comprensión sin cesar más grande de los diversos espectros de los átomos, fueron obtenidos gracias a los trabajos de Luis de Broglie, Heisenberg, Schrödinger, Dirac, por el desarrollo de la *mecánica ondulatoria*, nueva física matemática, donde yo me limito a señalar aquí la importancia y, que en particular (Dirac) previó, avanzando sobre la experiencia, la existencia del electrón positivo (126).

**137.- Rayos X característicos.**—Vamos a considerar ahora de manera general los rayos característicos de cada átomo, que emite este átomo cuando su cortejo, herido o mutilado, se repara y regresa a su estado estable.

Todo obstáculo golpeado por los rayos catódicos emite los rayos X (111). Analicemos este fenómeno considerando los rayos catódicos de velocidad bien fija como es fácil de obtener en un tubo Coolidge (109). Formemos el espectro de rayos X surgiendo del anticátodo y constataremos que este espectro contiene, destacándose sobre un fondo continuo, rayas finas las más de las veces intensas, características del anticátodo.

La intensidad del espectro continuo parte de cero para las bajas frecuencias, después crece, después se hace nula para una frecuencia donde el cuanto  $h\nu_0$  alcanza justo la energía cinética del electrón excitador, que puede entonces, al límite, consumir esta energía para lanzar deteniéndose un fotón único, pero que más generalmente puede emitir un fotón menos agudo por una colisión inelástica menos completa. Este espectro continuo es explicable por la onda de aceleración que emite, según la vieja teoría electromagnética, un electrón cuya velocidad varía. Él desaparece prácticamente, sin duda porque entonces los proyectiles demasiado pesados no sufren prácticamente más la aceleración, aún cuando las rayas características del obstáculo golpeado subsisten, cuando son los heliones que golpean este obstáculo (Bothe y Franz).

Cada elemento golpeado por los electrones rápidos (o por los rayos alfa) emite así un espectro característico. Este espectro está formado por grupos de rayas largamente separadas en la escala de frecuencias.

Cada uno de estos grupos se distingue sin ambigüedad gracias a la proximidad de las rayas que lo componen, y también por la manera como aparece, todas estas rayas se encuentran excitadas a la vez cuando la energía del electrón excitador es exactamente superior a la del fotón de la línea, la más aguda del grupo y ninguna no está más excitada por una energía apenas inferior, que la lleve entonces francamente sobre las de los fotones de la mayor parte de las rayas del grupo.

Aquel de estos grupos que por cada cuerpo simple, es el más agudo (y el más penetrante) es denominado grupo K (o mejor  $X_K$ ). Queda reconocer de un elemento a otro, haciéndose de más en más agudo y de más en más rico en rayas componentes, cuando el peso atómico aumenta.

El grupo siguiente, francamente más grave (que falta en los elementos ligeros) es denominado L (o  $X_L$ ).

Estos dos grupos son en primer lugar separados por Barkla (según su poder penetrante)

Para los átomos pesados, Siegbahn ha descubierto otro grupo M mucho más grave. Al menos otro grupo N aparece para los átomos aún más pesados. Las mediciones se hacen al final difíciles para los rayos muy graves, que son muy absorbibles, nos conducen (Hollweck) por los rayos de Schuman, a los rayos ultravioletas y en fin a las fluorescencias visibles.

Una mezcla de isótopos actúa como un elemento único. Por ejemplo el espectro característico del estaño (11 isótopos) contiene un solo grupo K y no muchos grupos K mezclados: la carga nuclear que determina el estado del cortejo electrónico determina a la vez su espectro X característico.

Cuando la ionización de un átomo, en lugar de ser producido por un rayo corpuscular es producido por efecto fotoeléctrico, él debe dar

lugar a los mismos reajustes en el átomo, ser seguido por la emisión de los mismos rayos X característicos, y es esto lo que tiene lugar (rayos X secundarios surgiendo de un obstáculo irradiado por los rayos X primarios)

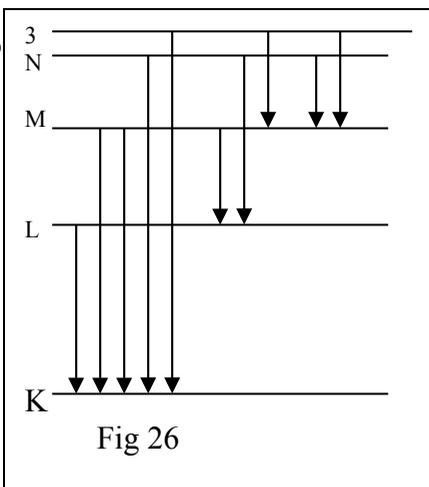
**138.—Niveles energéticos de los electrones de un cortejo.**—La energía que es justo necesaria para arrancar un electrón de un átomo define el nivel energético de este electrón en el cortejo.

Este electrón no puede ser arrancado, digamos por un fotón, si este fotón no posee la energía suficiente. Desde que esta energía es alcanzada, la probabilidad de arrancamiento existe. La mutilación producida se puede reparar de una vez, por la llegada de un electrón, venido del exterior, sobre el nivel abandonado; pero un reajuste espontáneo de la corteza es más probable (antes que tal electrón sea capturados), de manera de no dejar vacíos los más profundos de las órbitas en la serie discontinua de las orbitas de Bohr posibles alrededor del núcleo atrayente.

Ocasionalmente, si se admite la ley de Coulomb, se encuentra que la parte de energía potencial de un electrón que cae de un nivel a otro no se recupera más que la mitad en el acrecentamiento de la energía cinética. La otra mitad se recupera en el fotón característico entonces irradiado.

Consideremos la serie de los niveles energéticos en el orden de profundidad decreciente. El arranque de un electrón al nivel más profundo podrá ser reparado por caída de un electrón venido de uno de los niveles superiores, y esto explica las diversas rayas del grupo  $X_K$ , y así de seguido.

Por tanto hay las mismas a niveles superiores al nivel más p intensidad de cada línea mide la probabilidad de la caída que la engendra. Como la energía  $h\nu$  de un fotón es proporcional a su frecuencia, se ve sobre la figura 26 (donde los niveles están supuestamente colocados según su profundidad) que la diferencia de las frecuencias entre dos líneas K es igual a la frecuencia de una línea de uno de los grupos L, M, más graves. Así, la sola observación del grupo K es suficiente para dar las frecuencias de las rayas de los grupos



superiores mismo cuando corresponden a los rayos demasiado poco penetrantes (digamos de los rayos del grupo N) para ser directamente observables.

**139.—La absorción de los rayos X.**—El medio que se ha mostrado más seguro para determinar los niveles en los átomos de una cierta clase es estudiar la absorción de los rayos X por los cuerpos simples correspondientes. La curva que representa el coeficiente de absorción, en función de la frecuencia (llevada en abscisas) es el coeficiente de absorción decreciente cuando la frecuencia crece y un poco más *como la inversa del cubo de la frecuencia* (ley de Bragg y Pierce), salvo que, precisamente para cada frecuencia de una cabeza de grupo de rayos característicos, el coeficiente de absorción aumenta bruscamente, después decrece de nuevo regularmente. Se puede determinar estas frecuencias haciendo atravesar por la luz X de espectro continuo una pantalla conteniendo el cuerpo simple que se va a estudiar; se formará el espectro de la luz filtrada y se notará para aquellas frecuencias hay disminución discontinua de la intensidad. O aún, proyectando un espectro X continuo sobre una placa fotográfica al bromuro de plata, convertir por ejemplo de una hoja de oro, se verá aparecer las discontinuidades de absorción del oro (así como las del bromuro y la plata).

Estas experiencias (Maurice de Broglie) han probado que las discontinuidades de absorción, salvo la discontinuidad K, son múltiples : hay tres discontinuidades L, es decir, al menos 3 electrones L, con tres niveles energéticos  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ , vecinos; hay 5 niveles M, 7 niveles N, etc.

La interpretación de las discontinuidades de absorción es inmediata : para toda frecuencia superior, digamos a la frecuencia de la cabeza del grupo L, hay una cierta probabilidad para que el fotón que reencuentra un átomo arranque un electrón del nivel L y *lo lance*, terminando de agotar su energía por esta proyección. Esta probabilidad sin jamás desaparecer, decrece muy rápidamente cuando la frecuencia crece (se puede pensar que una resonancia de menos en menos exacta, de suerte que los electrones L proyectados se hacen más raros *al mismo tiempo que más rápidos*). Después bruscamente desde que la frecuencia del fotón llega a la cabeza del grupo K, el arranque de un electrón K se hace posible, con una probabilidad bien superior a aquella, que subsiste, de arrancar un electrón L. Después que esta probabilidad decrece a su vez, al mismo tiempo que la energía cinética del electrón K después de la expulsión, en primer lugar nula, va en crecimiento, todo por lo demás muy inferior a la de los tres raros electrones aún esporádicamente arrancados a los niveles superiores.

**140.- Efecto Auger. Rayos negativos característicos.**—Examinando, en el aire húmedo irradiado por los rayos X, los rayos electrónicos secundarios emitidos por efecto fotoeléctrico y hechos visibles por la expansión de Wilson, Pierre Auger observa que en la raíz de estos rayos

se ve con frecuencia un engrosamiento que él atribuye a un rayo ternario muy absorbible brotado del átomo por "autoionización". Y él pone en efecto en evidencia este rayo ternario tomando por medio gaseoso el hidrógeno, que no absorbe prácticamente los rayos X, adicionado de un poco de gas sensible de los átomos de los cuales surgirán rayos secundarios y rayos ternarios que, en el hidrógeno hacen un recorrido muy largo.

Esto hace comprender que el rayo ternario surge del mismo átomo que el rayo secundario y no de un átomo vecino de donde el sería expulsado por un rayo X característico venido del primer átomo : la probabilidad de absorción después de un tan pequeño recorrido es en efecto despreciable para estos rayos.

De esto, por tanto el átomo, queda mutilado por la salida del rayo secundario, que ha expulsado un segundo electrón. La energía necesaria no pudo ser entregada más que por la que liberó un electrón venido de un nivel superior ocupando el lugar dejado vacío, energía que en lugar de transformarse en fotón característico puede entonces convertirse en el átomo, expulsando un segundo electrón que, según la ley de absorción de los fotones, será probablemente arrancado del nivel, el más profundo posible por encima del nivel restaurado. (fenómeno comparable a la desactivación cinética de una molécula activada) (104)

P. Auger verificó esta concepción (1925) sobre los elementos de espectro característico de más en más agudo (neo, argo, kripto, xeno). Supongamos un átomo irradiado por los rayos X de frecuencia  $\nu$  poco superior a la de la cabeza del grupo K. Esto es un electrón del nivel K que tendrá la mayor de las posibilidades de ser expulsado diseñando un rayo secundario corto, de longitud correspondiente a una energía  $(h\nu - h\nu_k)$ . El rayo terciario podrá ser mucho más largo, y esta longitud, característica del átomo, corresponderá, si el electrón expulsado por el efecto Auger viene del nivel L, a la energía  $(h\nu_k - 2h\nu_l)$ ,  $\nu_l$  designa la frecuencia de la cabeza del grupo L. Porque la energía liberada por la restauración del nivel K a las expensas del nivel L es  $(h\nu_k - h\nu_l)$  y el hace sustraer la energía  $h\nu_l$  de arranque del electrón que traza el rayo terciario. Si se llama rayo negativo todo rayo electrónico surgido de un átomo, este rayo terciario es un rayo  $\beta$  "característico"  $\beta_k$  que surge del átomo en lugar del rayo  $X_k$ .

Nosotros simplificamos no considerando mas que una clase de rayos  $\beta_k$ . Debemos prever de suerte que hay rayas en el grupo  $X_k$ . Pero sus velocidades son muy cercanas para que las experiencias de Auger las distinguan.

El efecto Auger no se limita al nivel K. Desde que el rayo terciario es notable (ya para el argo) se distingue muchas veces de la raíz común de los rayos secundario y terciario un engrosamiento indicando una radiación muy absorbible correspondiente sin duda a la restauración del nivel L mutilado por perdida de dos electrones, gracias a dos electrones venidos del nivel M liberando energías que pueden (peuvent),

en lugar de liberarse bajo forma de fotones , arrancar al nivel M otros dos electrones, expulsados bajo forma de rayos cuaternarios característicos  $\beta_L$  , teniendo cada uno una energía cinética  $(h\nu_1 - 2h\nu_m)$  . Estos dos rayos aparecen en efecto los dos con la misma longitud prevista, para el xeno, (frecuencia  $\nu_1$  ya elevada).

En fin se distingue ahora un nuevo engrosamiento de la raíz indicando la existencia de rayos quinarios. No se puede llegar más lejos. Bien entendido (sin que el no existiría el rayo X característico). la emisión es muchas veces mixta , o mismo los rayos beta característicos faltan enteramente, toda la energía liberada deja el átomo bajo la forma de fotones.

**136 (141).- Ley de Moseley.**—Se presentaba todo presentando la frecuencia media del grupo K mucho más grande para los átomos pesados que para los átomos ligeros. Moseley encontró la ley que mostraba esto con claridad.

Considerando con ella, en el grupo K de cada elemento, o de cada pléyade de isótopos, una línea reconocible sin ambigüedad, la más fuerte por ejemplo y sea  $\nu$  su frecuencia. Nosotros constatamos entonces, para los elementos que conocíamos el número electrónico, que *esta frecuencia es sensiblemente proporcional al cuadrado del número electrónico*. De manera más precisa, llevando  $\sqrt{\nu}$  en ordenadas y en abscisas el número electrónico  $Z$ , cuando nosotros lo conocemos: obtenemos una serie de puntos sobre una recta (a partir del origen).

Esta regla se aplica mejor a la frecuencia  $\nu_K$  de la cabeza del grupo K (obtenida por la discontinuidad K del espectro de absorción). En medio de las rectas de Moseley relativas a las rayas K, esto es en esta recta de “cabeza” que nosotros pensamos más particularmente.

Hemos sido ahora llevados a pensar, y la experiencia confirma, que podemos colocar sobre nuestro diagrama una recta donde los puntos que son para ordenar las raíces cuadradas de las frecuencias  $\nu_K$  de los diversos elementos como abscisas de números exactamente enteros, iguales probablemente a los números electrónicos de estos elementos.

En otros términos, se puede, con una gran precisión, determinar dos constantes  $b$  y  $\epsilon$  tales que, para los diversos elementos,

$$\sqrt{\nu_K} = bZ - \epsilon,$$

$Z$  es un número entero, que interpretamos como siendo el número electrónico del elemento correspondiente.

Esta “ley de Moseley” (1913) rigurosa para las “cabezas” de los grupos K, queda aproximada para los grupos L y se reconoce aún para los grupos M. Ella da( dejando provisoriamente de lado los átomos ligeros, de rayos K muy absorbibles), el número electrónico o *número atómico* para todos los elementos de número superior, digamos a 10, desde el sodio (11) hasta el uranio (92), cada uno de los números enteros intermedios designa el número de un elemento conocido, salvo los

números 43, 61, 75, 85, 87. Una hermosa verificación se obtuvo con el descubrimiento de los elementos de número 43 (mazurio) y 75 (renio).

Se ve claramente que este número atómico aumenta al mismo tiempo que el "rango" en la vieja lista de los elementos clasificados por el peso atómico creciente. Algunas excepciones se producen por lo tanto cuando dos elementos consecutivos son mezclas de isótopos entrecruzando sus pesos atómicos, como para el argo (mezcla de isótopos 36 y 40) y el potasio (mezcla de isótopos 39 y 41).

Por extrapolación, este crecimiento del número con el peso atómico medio de la pléyade de isótopos que forma y cuerpo simple "natural" permite fijar empíricamente los números de los átomos ligeros.

Es notable que sea posible toda carga nuclear igual, con un signo contrario, a la de todo número entero de electrones (la limitación a 92 no tiene sin duda nada de necesario).

Las constantes de Moseley para las rayas K, tienen los valores tales que la frecuencia es, como hemos dicho, groseramente proporcional al cuadrado  $Z^2$  del número atómico, o mejor al cuadrado  $(Z-1)^2$ . En particular, se tiene sensiblemente, para la frecuencia  $\nu_K$  de la cabeza del grupo, donde por la discontinuidad K de absorción:

$$\nu_K = \mu_K (Z-1)^2$$

con  $\mu_K$  igual a  $3,2 \cdot 10^{15}$  esto hace conocer la energía de desprendimiento  $h\nu_K$  de un electrón al nivel K. Por ejemplo, las frecuencias  $\nu_K$  de discontinuidad de absorción son  $6,5 \cdot 10^{18}$  para la plata ( $Z$  igual a 47) y  $28 \cdot 10^{18}$  para el uranio ( $Z$  igual a 92) con energías de desprendimiento respectivamente de 42.000 y 112.000 electrónvolt.

Las frecuencias de las discontinuidades L de absorción y por consiguiente las energías de desprendimiento al nivel L son, por cada átomo, 5 a 6 veces más débiles. (El arranque de un electrón al nivel M del uranio representa solamente 5.000 a 6.000 electrónvolt).

La ley de Moseley se presenta como empírica. De hecho ella se explica por la teoría de Bohr (y a la vez da una verificación inesperada) La frecuencia de la cabeza del grupo K de un átomo corresponde en efecto a la caída de un electrón exterior sobre el nivel K privado de un electrón, de suerte que groseramente, la atracción es debida a un centro de carga  $(Z-1)e$

, esto que, siguiendo la fórmula de Bohr ( $n$  infinito, y  $n$  igual a 1), indica para la frecuencia del fotón emitido

$$\nu_K = R(Z-1)^2 = 3,3 \cdot 10^{15} (Z-1)^2$$

es sensiblemente la fórmula de Moseley.

**137.-(142).—Hipótesis de Kossel.**- Si para un átomo neutro, la carga nuclear es suficiente para determinar el estado medio, o mejor, el régimen permanente del cortejo electrónico, esto debe ser lo mismo para un átomo ionizado (por pérdida o ganancia de electrones), átomo donde los electrones presentes, de carga total inferior o superior a la del núcleo, están siempre a ser considerados como prisioneros de este núcleo.

Nosotros admitimos con Kossel que dos cortejos electrónicos formados de electrones en un mismo número tienen estados medios semejantes, contraídos o dilatados según que la carga nuclear sea inferior o superior a la del cortejo. Por ejemplo, un átomo positivo de sodio ionizado, donde 10 electrones están retenidos por la carga nuclear 11, tendrá un cortejo (contraído) semejante al del neón donde 10 electrones están retenidos por la carga nuclear 10; de la misma manera el ión negativo de fluor formado por captura de un electrón, y donde 10 electrones aún están retenidos por la carga nuclear de 9, tendrá un cortejo (dilatado) semejante al mismo neón, o al ión positivo de sodio. La palabra semejante significa, en particular, que, en promedio, el campo de fuerzas exterior a una de estas iones será, de intensidad cercana repartida como la del neón, aumentada la fuerza central debido al exceso (positivo o negativo) de la carga del núcleo.

**138.-(143).- Ley de Mendeleieff.-** Los químicos conocieron después de mucho tiempo las “familias” de elementos análogos. Tal es el caso para la “familia” de los alcalinos, o la de los halógenos, o aún la de los elementos “inactivos” o nobles, helio, neón, argón, kriptón, xenón, radón (números atómicos 2, 10, 18, 36, 54, 86)).

Consideremos esta última familia. La ausencia de reactividad química, y la muy débil cohesión (liquefacción posible solamente a muy baja temperatura), sugieren que el átomo no ejerce prácticamente acción exterior en su vecindad inmediata, es decir que todo al menos los electrones periféricos forman aproximadamente una cáscara estable de simetría esférica.

Los elementos de número inmediatamente superior forman la familia de los metales alcalinos Li, Na, K, Rb, Cs, que se ionizan fácilmente por pérdida de un electrón (y uno solo). El postulado de Kossel exige, como dijimos que el cortejo de cada una de los iones así formados sea semejante al del elemento inactivo precedente. El electrón complementario del átomo alcalino neutro debe gravitar al exterior de la corteza estable, y se encuentra retenido por una carga igual a la que retiene el electrón del átomo de hidrógeno que debe presentar una analogía grosera con el último átomo.

Consideremos ahora los elementos que, por su número, preceden inmediatamente a los elementos inactivos. Estos son los halógenos, igualmente muy parecidos entre ellos, F, Cl, Br, I, que por captura de un electrón (sacado por ejemplo de un metal como en los cloruros) debiendo, según el postulado de Kossel, constituir un cortejo electrónico parecido al elemento inactivo siguiente. El hidrógeno que se puede colocar (como perdiendo un electrón), en la cabeza de la familia de los metales alcalinos, puede en otra forma ser colocado como metaloide a la cabeza de los halógenos, pues el es capaz de capturar un electrón (haciéndose heliomoide) como hemos visto a propósito de los rayos de Goldstein (parábola de J.J.Thomson descripta para H<sup>+</sup>) propiedad que se

manifiesta químicamente por la existencia de hidruros tales como el hidruro de litio donde la electrólisis pone en evidencia los iones  $H^-$  y  $Li^+$ . Ocasionalmente, vimos que hemos sugerido que un elemento funciona como metal cuando su átomo pierde electrones, y como metaloide cuando el gana.

Los elementos que siguen inmediatamente a los alcalinos forman aún una familia de elementos análogos. Estos son los alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), perdiendo fácilmente dos electrones y originando un ión bivalente estable teniendo un cortejo parecido al elemento inactivo que precede y alrededor del cual gravitan sin duda los dos electrones perdidos. De igual manera los metaloides O, S, Se, Te que por sus números preceden inmediatamente a los halógenos, son probablemente análogos entre si porque ellos capturan dos electrones (como se ve físicamente en los rayos  $O^-$  y  $S^-$  de Goldstein, y químicamente en los óxidos o sulfuros, constituyendo así el cortejo (dilatado) de elementos inactivos que sigue.

Nosotros interpretamos de manera parecida la analogía entre los elementos térreos (B, Al, Sc, Y, La, Ac), caracterizados por tres electrones periféricos, cuya pérdida hace del átomo un ión trivalente positivo de cortejo (compactado) semeja al elemento inactivo tres rangos anteriores e interpretamos lo mismo aún la analogía de los elementos N, P, As, Sb, porque ellos pueden capturar 3 electrones que complementan el cortejo (capa) (dilatado) semejante al del elemento inactivo siguiente.

Notamos que estos últimos elementos, "metaloides" trivalentes en tanto que ellos pueden capturar 3 electrones pueden también funcionar como "metales" pentavalentes, perdiendo bastantes electrones para tomar el tipo de elemento inactivo anterior: así el fósforo (rango 15) puede perder 5 electrones revelando un neón interno más compactado. Este carácter "metálico" persiste para el azufre (hexafluoruros, sulfatos) y aún para el cloro (percloratos) que parecen poder perder el primero 6 electrones y el segundo 7, desnudando un neón interior aún más compactado.

En fin, el carbono y el silicio son intermediarios cada uno entre dos elementos inactivos, pudiendo tomar la distribución electrónica de uno o de otro según que ellos pierdan o ganen 4 electrones.

Comprendemos así, paso a paso, que el argón puede estar formado por un "neón" positivo más compactado alrededor del cual está constituida una capa de 8 electrones periféricos (que debe tener la simetría esférica como el neón anterior, de suerte que el argón resultante puede ser inactivo), y que el neón mismo debe estar constituido de manera semejante en relación al helio. El cortejo de electrones del átomo de argón debe estar formado de tres capas estables de simetría esférica, encerradas una en la otra, y conteniendo respectivamente 2, 8 y 8 electrones:

En definitiva:

*Las series de 8 elementos que están formados cada uno con : un elemento inactivo, 4 elementos que le preceden, y los tres que le siguen, son análogos término a término.*

Una primer serie que contiene al helio, precedido solamente por el hidrógeno, está forzosamente limitado a 2 términos.

Nosotros retomamos así, de una forma más precisa, la sugestión de Mendeleieff (1869) según la cual:

*“Las propiedades de los elementos se repiten periódicamente a medida que crece el peso atómico, o, mejor a medida que crece un cierto parámetro desconocido por Mendeleieff y que hoy está caracterizado como carga nuclear, que crece en general con el peso atómico.”*

Esta periodicidad se muestra claramente en la Tabla general de los elementos, clasificados por columnas, con sus números según sus analogías, Tabla donde las 8 primeras columnas corresponden a las 8 familias que hemos distinguido que comprenden alrededor de la mitad de los elementos.<sup>(1)</sup>

(1) El lector consultará útilmente esta Tabla en tanto lee el párrafo 139 (144)

**139.-(144).- Símbolos numéricos de las cortezas. Efectivos de los electrones a los diversos niveles.-** Hemos sido llevados a pensar que el átomo de argón contiene 3 capas muy estables de 2, 8 y 8 electrones, de simetría esférica, y de nivel energético decreciente, en donde nosotros estamos tentados de ver las capas K, L, M, que revelan los rayos característicos. De manera general, la hipótesis de Kossel llevará a ver en todo cortejo electrónico un tipo de cebolla hecha de capas concéntricas, encerradas una dentro de otro los cortejos (compactados) parecidos a los de los átomos nobles precedentes.

Simbolizando así por (2, n) el cortejo de cada uno de los elementos comprendidos entre el helio y el neón ( $n < 8$ ), pues para (2, 8, n) el cortejo de cada uno de los elementos comprendidos entre el neón (2, 8) y el argón (2, 8, 8), estamos tentados a continuar y podemos en efecto hasta el escandio (2, 8, 8, 3).

Una dificultad se presenta en los elementos que siguen al titanio. La permanencia en el titanio del grupo argonoidal precedente (compactado) queda probable, ya que el titanio puede funcionar como tetravalente, pudiéndose simbolizar (2, 8, 8, 4) que nos lleva a considerarlo un elemento de la familia del carbono. Pero existe también toda una serie de compuestos donde el titanio es metálico trivalente, es decir donde tres electrones quedan periféricos, el cuarto se encuentra más profundamente, lo que nos sugiere para el titanio trivalente el símbolo (2, 8, 8 + 1, 3). Mismo el titanio bivalente, que existe, debe tener el símbolo (2, 8, 8+2, 2).

El vanadio que sigue al titanio, y para el cual el número de valencias metálicas puede tomar los valores 2, 3, 4, 5, nos conducirá lo mismo a dar al vanadio bivalente el símbolo (2, 8, 8+3, 2). El cromo que

sigue, (2 a 6 valencias) nos hará dar al cromo bivalente el símbolo numérico (2, 8, 8+4, 2) y el manganeso (2 a 7 valencias) nos hará dar al manganeso bivalente el símbolo (2, 8, 8+5, 2).

Para los elementos siguientes el número máximo de las valencias metálicas decrece (electrones periféricos menos numerosos), esto que no modifica en nada nuestro razonamiento sobre los metales bivalentes, que hará simbolizar (2, 8, 8+6, 2) para el hierro (2, 8, 8+7, 2) para el cobalto, y 2, 8, 8+2) para el níquel.

Añadiendo que los electrones introducidos por debajo de los electrones periféricos tienen carácter metálico, no están todos tan profundos que no puedan influenciar las propiedades químicas. Vemos en efecto aparecer en los elementos precedentes, el poder formar iones *complejos* muy estables como el ión negativo tetravalente ( $\text{FeCy}_6$ )<sup>4-</sup> de los ferrocianuros o el ión negativo trivalente ( $\text{FeCy}_6$ )<sup>3-</sup> de los ferricianuros.

Pasando al cobre, que sigue al níquel, daremos el símbolo (2, 8, 8+9, 2) al cobre bivalente de las sales cúpricas, y el símbolo (2, 8, 8+10, 1) al cobre monovalente de las sales cuprosas. El cinc, bivalente deberá ser simbolizado por (2, 8, 8+10, 2). Ya que la capa periférica tiene función metálica, que tiene así dos electrones en el cinc neutro, se enriquece, electrón por electrón, hasta el kriptón, que se deberá escribir (2, 8, 8+10,8).

Este agrupamiento kriptón subsiste (de más en más reducido) en todos los cortejos de rango superior. Escribiendo (2, 8, 8+10, 8), podemos sugerir que los 8 electrones "M" de la capa exterior del argón y subsistiendo con una distribución (reducida) correspondiente sin duda a tres niveles energéticos vecinos como fusión de los 8 electrones de la capa L. Pero debemos admitir que los 10 electrones que están en medio de la capa periférica perteneciente a la capa M, pues los espectros de rayos característicos muestran que el nivel M está formado no de 3, y si de 5 niveles componentes vecinos (jamás devantage) Simplificamos el símbolo del escribiendo (2, 8, 18, 8) o [K(2), L(8), M(18), N(8)].

Después del kriptón, encontramos como después del argón un alcalino (Rb), un alcalino térreo (Sr), y un térreo (Y), Después viene una segunda década de elementos análogos, término a término en la década que se extiende del titanio al galio. Se concibe así sin que sea necesario repetir las mismas frases, como simbolizar el xenón por (2, 8, 8, 18, 8), el carácter "noble" se expresa por una corona de periférica de 8 electrones. Después vienen el Cs (alcalino), Ba (alcalino térreo) y lantano (térreo).

Después del lantano, simbolizado por (2, 8, 18, 18, 8, 3), podemos ver una tercera década análoga a las dos precedentes. De hecho encontramos una serie de elementos llamados metales de las tierras raras, todos trivalentes, muy difícilmente separables los unos de los otros y, tan análogos al lantano que es razonable suponer que los electrones agregados uno a uno no se introducen solamente en medio de los tres electrones periféricos de función metálica, pero se introducen en medio de la capa periférica de 8 electrones de la corteza interna xenoidal.

De aproximación en aproximación nosotros fuimos conducidos a simbolizar por ( 2, 8, 18, 18 + 14, 8, 3) el lutecio (G. Urbain), que es el último de los metales de las tierras raras. Se puede decir que estos 15 elementos, para los cuales cada cortejo contiene, en medio de tres electrones periféricos, una misma capa "noble" de 8 electrones, siendo los pseudo isótopos.

Escribiendo (18+14) , podemos sugerir que los 18 electrones N del xenón subsisten (en distribución reducida), con sus 5 niveles. Pero se puede admitir que los 14 electrones introducidos en medio de la capa "noble" de 8 electrones pertenecen también a la capa N (donde ellos forman dos niveles suplementarios). porque los espectros característicos dan para esta capa N, más allá del lutecio, no solamente 5 sino 7 niveles componentes, y nosotros podemos simbolizar el lutecio por (2, 8, 18, 32, 8, 3).

Después del lutecio encontramos una tercera década, análoga término a término a cada una de las dos primeras. De suerte que paso a paso llegamos a simbolizar al radón por (2, 8, 18, 32, 18, 8), encontrando aún el carácter "gas noble para una corona periférica de 8 electrones.

El alcalino que debe seguir al radón es desconocido, pero el elemento siguiente (radio) es alcalino térreo y el actinio, trivalente es análogo al lantano. Ya no nos asombramos de ver comenzar una segunda serie de tierras raras. Pero lo que se sabe de los tres últimos elementos conocidos que siguen (torio, protoactinio y uranio) semejantes respectivamente a los primeros elementos de las tres décadas.

Se ve que el *efectivo* de los electrones es 2 en el nivel K, que no pasa los 8 (3 niveles componentes, muy vecinos) en el nivel L y no pasa los 18 (5 niveles componentes) en el nivel M, no pasan los 32 (7 niveles componentes) en el nivel N, llega a los 18 (sin duda 5 niveles componentes) en el nivel O, justo 8 (sin duda 3 niveles componentes) en el nivel P y, no se conoce valor superior a 6 en el nivel Q.

**140.-(145).- Tabla de los elementos.-** Las analogías recordadas y que dan la significación más extendida de la ley de Mendeleieff están resumidas en la tabla en la parte superior de la Lista de los Elementos.

Yo creo preferible a esto que se da ordinariamente, donde se colocan mal los elementos de las tres décadas tan notables para sus valencias múltiples, sus iones complejos, y también para sus momentos magnéticos (más importantes cerca de el medio de cada década). Se notará que los momentos magnéticos son igualmente notables para los iones de las tierras raras, y lo más cerca del medio de la serie. (El gadolinio es tres veces más ferromagnético que el hierro; G. Urbain, P. Weis, Trombe).

Hemos hecho los símbolos distintos para designar los diversos elementos de una misma pléyada, correspondiente a un mismo caso de la Tabla de Mendeleieff que tienen el mismo número electrónico, el mismo número atómico.

Lo más simple parece designar a todos por el mismo símbolo químico (justo el empleado para el cuerpo simple que se creyó unitario) e inscribir a la izquierda de este símbolo, abajo el número atómico de este caso y arriba el número másico. Por ejemplo  $^{35}_{17}\text{Cl}$  y  $^{37}_{17}\text{Cl}$  designando dos cloros, o aún  $^{124}_{50}\text{Sn}$  designa aquél de los isótopos de número 50 (caso del estaño) donde el número másico es 124 (es decir donde el peso atómico es más cercano a 124), lo mismo el deuterio se notará  $^2_1\text{H}$ ; y así de seguido.

El lado derecho del símbolo será utilizado en las fórmulas químicas tales como  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , donde se entiende que cada símbolo designa uno cualquiera de los elementos del caso correspondiente, de manera que por ejemplo  $\text{O}_4$  puede ser ( $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$ ,  $^{18}_8\text{O}$ ).

**141.- (146).- Repartición espacial de los electrones de un cortejo (corteza).**- Podemos en fin tener aproximadamente idea de las dimensiones de los cortejos electrónicos. Conocemos en efecto, un poco más, la energía de arranque a partir de cada nivel; de esto podemos saber por aplicación de la ley de Coulomb a que distancia media del núcleo se encuentran los electrones retenidos a este nivel (sobre órbitas circulares o elípticas). El lector tendrá así por ejemplo, que para el átomo de uranio el radio de la capa K es aproximadamente  $0,6 \cdot 10^{-10}$  cm, el radio de la capa L 5 a 6 veces más grande y el de la capa M 20 a 30 veces más grande. Cuando el diámetro exterior del átomo corresponde a los electrones retenidos por una carga, que contiene los electrones interiores, es del mismo orden para todos los átomos, es siempre de algunos angstroms, como aquellos que libra la viscosidad del gas o (gracias al número de Avogadro) los volúmenes específicos de los sólidos (átomos contiguos)

**142.- (147).- Combinación química.**- Hemos aprendido alguna cosa sobre la organización del cortejo que rodea el núcleo de un átomo. Un problema más general será encontrar como se organizan los electrones de las "estrellas múltiple" que son las moléculas, donde estos electrones forman los sistemas estacionarios alrededor de los núcleos que ellos mantienen reunidos. Y de comprender como gracias a los electrones de valencia, estos núcleos se disponen en el vértice de esqueletos rígidos donde se sabe (notable gracias a las rotaciones u oscilaciones que revelan las rayas que componen ciertas bandas) calcular los lados y los ángulos.

No abordaremos este problema. Me limito a observar que la parte profunda de cada uno de los cortejos de los átomos combinados no puede ser sensiblemente alterada, porque las discontinuidades de absorción K, L, características del átomo donde ellas definen el color X, se vuelven (salvo raras excepciones) en las diversas combinaciones donde este átomo se encuentra, Es esto (en general) para los electrones de sus periferias que están unidos los átomos de una molécula.

## Los núcleos

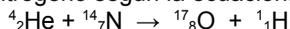
Queda por estudiar el núcleo, prodigiosamente pequeño y denso, que contiene la mayor parte de la masa atómica y que encierra en su tenuidad las posibilidades de evolución espontánea o provocada de la materia. Esta física nuclear, materia del descubrimiento por Henri Becquerel de la radiación que emite el uranio, constituye ya una ciencia nueva, de la cual solo daré un bosquejo<sup>(1)</sup> :

I.- Formados en las condiciones aún desconocidas, los núcleos más pesados se desintegran espontáneamente (María curie, 1900). Por ejemplo , después de una vida media (2.300 años) donde la firmeza revelada con una complejidad secreta define las probabilidades internas inflexibles (Pierre Curie vio un escalón absoluto de duración), el núcleo del radio (número atómico 88) se parte explosivamente en helio (N° 2) y un núcleo de radón (N° 86). Esto es una radiactividad heliógena. Este átomo de radón, radiactivo el mismo se desintegra en helión y un átomo de radio A (N° 84), el cual después de la expulsión de un nuevo helión da un núcleo de Radio B (N°82)

Por una transmutación de especie diferente, este núcleo engendra un núcleo de radio C (N° 83) proyectando un negatón (radiactividad beta o electrógena). Este negatón puede ser arrancado al núcleo; más probablemente el es creado a expensas de la energía interna, al mismo tiempo que un positón que penetra en el núcleo y eleva su carga al valor de 83.

Las transmutaciones naturales hasta aquí conocidas pertenecen todas a estos dos tipos.

II.- Pero ciertas otras transmutaciones “artificiales “ dependen de nuestra voluntad. Es lo que Rutherford ha mostrado (1919), bombardeando los núcleos de débil carga por los heliones sumamente rápidos para perforar la “barrera de potencial” que les protege. Un tal proyectil que por azar , choca exactamente uno de estos núcleos, se incorpora (en lugar de ser desviado) determinando un acomodamiento nuevo que implica una desintegración. Por ejemplo un helión puede transmutar un núcleo de nitrógeno según la ecuación:



expulsando un protón detectado por cintilación o ionización, y caracterizado por desviaciones eléctricas y magnéticas.

Protones o deuterones, convenientemente acelerados, producen también diversas transmutaciones.

III.—Del glucinio bombardeado por heliones, emite (Bothe) los rayos muy penetrantes (detectadopr por el contador Geiger) Una parte al menos de

estos rayos son de especie enteramente nueva: ellos atraviesan sin ionizar a la Materia, (por ejemplo aire o parafina ) pero revelan bruscamente, eventualmente después de un largo recorrido sin incidentes, lanzando violentamente, como por un choque, según las trayectorias esta vez ionizantes, ciertos núcleos ligeros, particularmente protones (efecto Curie-Joliot, 1932). Estas proyecciones se explican cuantitativamente (Chadwick) si los rayos propulsores son descriptos por los neutrones sin carga, de hecho extremadamente penetrantes y, de masa casi igual a la de los protones , neutrones engendrados según la ecuación



De forma más precisa, el neutrón gramo calculado después de diversos balances energéticos de transmutación, es de alrededor de 1,009, netamente superior a la suma de 1,0078 de las masas del protón y del negatón . Este resultado (Curie-Joliot) revela en el neutrón un elemento primordial de la materia, que no debe su energía a su carga.

El protón resultará de la combinación exotérmica del neutrón y del positón. Y ma's generalmente, todo núcleo resultará de una combinación de neutrones y de positones. Así probablemente, positrón y neutrón se atraerán fuertemente.

Yo presumo que simétricamente negatón y neutrón y más generalmente negatones y núcleos se rechazan. Se explica así por qué no se conoce el protón negativo ni ningún núcleo negativo, sin duda irrealizable naturalmente.

IV.- En fin los núcleos de los átomos desconocidos, y bien definidos con sus cortejos estacionarios, son creados por síntesis (Irene Curie y Federico Joliot) como consecuencia de bombardeos nucleares. Por ejemplo, después de irradiación prolongada de boro por rayos alfa, los positones sugen de los cuerpos irradiados, de manera que decrecen con el tiempo , como decrece un radio nitrógeno positógeno (teniendo una vida media de 20 minutos) engendrado según la ecuación:



y desapareciendo átomo por átomo , dando el átomo de un carbono  ${}^{13}_6\text{C}$ , y un positón.

Y, en efecto este radio nitrógeno positógeno pudo ser caracterizado químicamente (Curie-Joliot). Este es un cuerpo simple, sintético, descubierto porque es radiactivo con una vida media a la escala de nuestra existencia.

Los mismos físicos mostraron que el magnesio irradiado da a partir del isótopo 24, un radio silicio positógeno , y a partir del isótopo 26, un radio aluminio negatógeno.

La síntesis de elementos negatógénos ha sido generalizada por fermi, irradiando sistemáticamente los núcleos de los diversos átomos por los neutrones (de preferencia lentos : ellos tienen más tiempo para actuar sobre los núcleos que no los rechazan). Casi todos se encuentran así transmutados , pero los números másicos de los isótopos obtenidos no han sido determinados más que para algunos de ellos. (tales  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{50}\text{Mn}$ ,  $^{128}\text{I}$ ).

En definitiva podemos decir que conocemos hoy los mecanismos por los cuales la naturaleza crea los átomos.

(1) El lector podrá remitirse al escrito que yo realicé (Granos de materia y de luz, 1935, Casa Hermann, Paris. yo mismo al tercer fascículo (Noyaux) y al 4° fascículo (Tramutaciones provocadas) de esta obra. Para un estudio más completo se podrá leer El tratado de radiactividad de Mme Curie, 1935 (mismo editor)

## UNA ETAPA DE LA FISICA

La teoría atómica ha triunfado. Numerosos aún no hace mucho tiempo, sus adversarios al fin vencidos, renunciaron unos después de otros a las desconfianzas que por mucho fueron legítimas y sin duda útiles. Es este base de otras ideas que se busca en lo sucesivo con el conflicto de los instintos de prudencia y audacia, donde el equilibrio es necesario para el lento progreso de la ciencia humana.

Pero, en este triunfo mismo, hemos visto desvanecerse lo que en la teoría primitiva había de definitivo y absoluto. Los átomos no son esos elementos eternos, indestructibles, cuya irreducible simplicidad marcó un hito y, en la inimaginable pequeñez de los soles minúsculos donde se concentra la materia, comenzamos a presentir el hormigueo prodigioso de mundos donde reina un orden extrañamente nuevo. Así, el astrónomo descubre embargado de vértigo, más allá de los cielos familiares, más allá de los abismos de sombra que la luz hace saltar los milenios, de pálidos copos perdidos en el espacio, vías lácteas desmesuradamente lejanas, cuya debilidad nos revela aún la palpitación ardiente de millones de astros gigantes. La naturaleza despliega el mismo esplendor sin límites en el átomo o en la nebulosa, y todo medio nuevo de conocimiento la muestra más vasta y diversa, más fecunda, más imprevista, más bella, más rica, de insondable inmensidad.

San Andrés Septiembre de 2009