

INTRO.LOS ESTADOS DE LA MATERIA

La forma en que las partículas que constituyen una sustancia se reúnen o agregan determina una buena parte de las propiedades físicas y, entre ellas, su estado sólido, líquido o gaseoso. Las leyes que rigen el comportamiento de la materia en la escala ordinaria de observación pueden ser explicadas a partir de teorías que hacen referencia a las interacciones entre sus componentes elementales. Sometida a condiciones extremas, la materia puede pasar a estados físicos muy especiales; tal es el caso del plasma y de la materia constitutiva de las estrellas de neutrones.

La materia se presenta esencialmente, en nuestro planeta, bajo tres formas o estados de agregación diferentes: el estado sólido, el estado líquido y el estado gaseoso. Cada uno de estos tres estados presenta unas propiedades directamente observables que le son características. Así los sólidos poseen una forma y volumen propios; los líquidos, por su parte, aunque adoptan la forma del recipiente que los contiene, poseen un volumen propio que se mantiene prácticamente constante aun en el caso de ser sometidos a presiones exteriores considerables. Los gases, sin embargo, adoptan la forma del recipiente y además ocupan todo su volumen interior.

A lo largo de la historia, filósofos y científicos han profundizado en el estudio de los diferentes estados de la materia y las aportaciones en este tema, han contribuido, de manera decisiva, al desarrollo de otros campos de la ciencia y de la técnica. Así, el estudio de los gases sirvió de base para establecer los fundamentos de la química; el conocimiento de la dilatación de los líquidos hizo progresar el estudio de los fenómenos caloríficos; y, más recientemente, la física del estado sólido no sólo ha permitido poner a prueba la mecánica cuántica como teoría física, sino que a la vez ha abierto perspectivas de aplicación en el terreno de la electrónica y de los nuevos materiales, que son, en buena parte, el fundamento del actual progreso tecnológico.

OTROS ESTADOS DE LA MATERIA

Los estados sólido, líquido y gaseoso constituyen las formas en que se presenta la materia en condiciones no demasiado alejadas de las que reinan en nuestro planeta. Sin embargo, bajo condiciones extremas, la materia modifica su composición y propiedades y se aleja de las leyes que describen el comportamiento de sólidos, líquidos o gases.

El *plasma* es considerado como el cuarto estado de la materia, pues su presencia en el universo es muy abundante. Se trata de una masa gaseosa fuertemente ionizada en la cual, como consecuencia de temperaturas extremadamente elevadas, los átomos se han visto despojados de su envoltura de electrones y coexisten con los núcleos atómicos en un estado de agitación intensa. Las estrellas, durante una parte importante de su vida, están constituidas por grandes masas de plasma. Debido a la violencia de los choques entre núcleos, en tales condiciones se producen reacciones de síntesis de núcleos nuevos con una considerable liberación de energía. El Sol es esencialmente una enorme esfera de plasma.

La materia componente de las estrellas en un estado avanzado de su evolución degenera hacia formas en las que los electrones se funden con los núcleos atómicos, dando lugar a una masa compacta de neutrones cuya densidad alcanza valores del orden de los 10^{18} kg/m³. Éstas son las características de la materia componente de las llamadas *estrellas de neutrones*. Se trata, no obstante, de una etapa previa a la degeneración total característica de un estado de extrema densidad, en el que los propios neutrones son aplastados por la presión hacia adentro debida las fuerzas gravitatorias. Éste es el estado de la materia en esos objetos oscuros y misteriosos del universo conocidos como *agujeros negros*.

EL ESTADO GASEOSO

Las experiencias de Boyle

El estudio de los gases, y en particular del aire, atrajo la atención de los físicos del siglo XVII y más concretamente la del irlandés Robert Boyle (1627–1691). Las experiencias que le permitieron establecer su conocida ley consistieron, básicamente, en añadir mercurio a un tubo acodado suficientemente largo abierto por un extremo y provisto de una llave en el otro. Con la llave abierta vertía mercurio y su nivel en las dos ramas del tubo se igualaba (principio de los vasos comunicantes). A continuación cerraba la llave y añadía sucesivamente cantidades de mercurio iguales, con lo cual, la presión a la que estaba sometido el gas encerrado en el otro extremo del tubo, aumentaba en igual proporción. Mediante sucesivas medidas de la distancia entre los dos niveles alcanzados por el mercurio en ambas ramas del tubo, observó que la disminución del volumen del gas guardaba cierta relación con el aumento de presión. Si doblaba el peso de mercurio, el volumen se reducía a la mitad, si lo triplicaba se reducía a la tercera parte y así sucesivamente. Un análisis cuidadoso de tales resultados experimentales le permitió, finalmente, enunciar su ley.

Aun cuando Boyle no indicó explícitamente que la temperatura debía permanecer constante durante el experimento, el descubrimiento independiente efectuado por el físico francés Edme Mariotte (1630–1684) lo puso de manifiesto, completando así las conclusiones del irlandés. A temperatura constante, el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión que soporta:

$$P \cdot V = \text{cte para } T = \text{cte} \quad (20.1)$$

Este enunciado constituye la llamada *ley de Boyle–Mariotte*.

Algunas investigaciones históricas recientes han puesto de manifiesto que, en la interpretación de sus datos experimentales, Boyle dispuso de una importante ayuda: la lectura de un artículo en el que dos científicos británicos, Henry Power y Richard Towneley proponía la relación $PV = \text{constante}$. El propio Boyle lo reconoció en su día públicamente sin pretender atribuirse la originalidad del descubrimiento, sin embargo, la historia sí que lo hizo, ignorando injustamente la aportación de Power y Towneley al estudio de los gases.

Las leyes de Gay–Lussac

El estudio de la dilatación de los gases puede efectuarse con la ayuda de un matraz de vidrio que termine en un tubo capilar acodado por cuyo interior puede deslizarse un índice de mercurio sobre una escala graduada. La dilatación de la sustancia gaseosa contenida en el recipiente, puede observarse, de forma controlada, sumergiendo el matraz en un baño de agua cuya temperatura puede variarse a voluntad. La lectura del volumen del gas sobre la escala graduada y de la temperatura del agua sobre un termómetro empleado al efecto, permite encontrar una relación entre ambas magnitudes físicas en condiciones de presión constante e igual a la presión atmosférica.

Experimentos de este tipo llevaron al químico francés Joseph Louis Gay–Lussac (1778–1850) a concluir que, a presión constante, el volumen de un gas aumenta proporcionalmente al incremento de temperatura, siendo la constante de proporcionalidad la misma para todos los gases. Este enunciado, que se conoce como *primera Ley de Gay–Lussac*, se expresa matemáticamente mediante la ecuación:

$$V_t = V_0 (1 + at) \quad (20.2)$$

donde V_t representa el volumen a la temperatura de t °C, V_0 el volumen a 0 °C y a es una constante aproximadamente igual para todos los gases que se denomina *coeficiente de dilatación* y cuyo valor es: $a = 1/273$. El que a sea igual a $1/273$ significa que cuando la temperatura de un gas se eleva en un grado centígrado, su volumen aumenta $1/273$ veces el volumen inicial, es decir, se dilata en un

0,37 % por grado centígrado.

La primera ley de Gay–Lussac se conoce también como *ley de Charles–Gay Lussac*, ya que fue sugerida con anterioridad en una forma semejante por Jacques Charles (1746–1823).

Experiencias semejantes realizadas manteniendo constante el volumen y estudiando la variación de la presión con la temperatura permitieron al químico francés establecer la que se conoce como *segunda Ley de Gay Lussac*: a volumen constante, la presión de un gas aumenta proporcionalmente al incremento de temperatura, siendo la constante de proporcionalidad la misma para todos los gases.

Este enunciado, semejante al de la primera ley, se expresa mediante una ecuación similar en la forma:

$$P_t = P_0 (1 + bt) \quad (20.3)$$

siendo b el *coeficiente de compresibilidad* a volumen constante, aproximadamente igual para todos los gases y cuyo valor es $b = 1/273$.

La ley de los gases perfectos

Las leyes de Boyle–Mariotte y de Gay–Lussac sobre el comportamiento de los gases, aunque son aplicables dentro de una buena aproximación a los gases existentes en la naturaleza, son tanto más imprecisas cuanto mayor es la densidad, la presión o la temperatura del gas. Por ello los gases que cumplen con exactitud dichas leyes físicas se denominan *gases perfectos o ideales*.

Es posible combinar las leyes de los gases en una sola ecuación sencilla si la temperatura se expresa en la escala absoluta o Kelvin. Así la ley de Charles–Gay Lussac puede escribirse como:

$$V = kT$$

Operando en la ecuación (20.2) se tiene:

$$\begin{aligned} V &= V_0 (1 + at) = \\ &= V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right) \end{aligned}$$

y como $273 + t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K})$, expresando la temperatura en Kelvin resulta, en efecto:

$$V = kT \quad \text{con } k = \frac{V_0}{273}$$

Por otra parte la ley de Boyle establece la proporcionalidad inversa entre V y P , es decir:

$$V = \frac{k'}{P}$$

Combinando ambas relaciones de proporcionalidad se tiene:

$$V = k'' \frac{T}{P}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}$$

(20.4)

que indica que el producto del volumen de un gas por su presión dividido por su temperatura absoluta es una cantidad constante. Ello significa que una muestra gaseosa dada puede evolucionar de un estado inicial a otro final cambiando en el proceso su presión, su volumen o su temperatura, pero siempre que la cantidad PV/T no varíe.

La ecuación (20.4) constituye una expresión de la llamada *ley de los gases ideales o perfectos*, que también se conoce como *ecuación de estado*. Para dos estados cualesquiera inicial y final las magnitudes P , V y T están relacionadas en la forma:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

La constante de proporcionalidad depende de la cantidad de sustancia gaseosa considerada. Cuando esta circunstancia se introduce en la ecuación (20.4) resulta la expresión de la ley de los gases ideales más usada:

$$P V = n R T \quad (20.5)$$

donde n es el número de moles de la muestra gaseosa considerada y R es la llamada *constante de los gases perfectos* igual a:

$$0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol}.$$

La teoría cinética: una explicación para las leyes de los gases

Las experiencias de Boyle y de otros físicos de la época pusieron claramente de manifiesto que los gases podían comprimirse y expandirse. Pero, ¿cómo explicar estas propiedades que los diferenciaban claramente de los líquidos y los sólidos? Las ideas de los atomistas griegos influyeron en Boyle de tal manera que propuso dos explicaciones alternativas para el comportamiento de los gases basadas ambas en la hipótesis de que la materia estaba compuesta de partículas indivisibles o átomos.

La primera partía del supuesto de que los átomos estaban en reposo y en contacto mutuo, y explicaba la compresibilidad como consecuencia de una cierta elasticidad de los átomos que podrían comportarse como una especie de muelles blandos. Este *modelo estático*, sin embargo, no podía explicar la expansibilidad ilimitada de los gases. En cambio, si los átomos no estuvieran ni en reposo ni en contacto mutuo entonces podrían desplazarse rápidamente de un lado a otro en el interior del recipiente, llenando así todo el espacio.

Las ideas tímidamente expuestas por Boyle respecto de la posibilidad de un *modelo cinético* fueron desarrolladas por el físico suizo Daniel Bernouilli (1700–1782). Según Bernouilli los átomos o corpúsculos de gas, debido a su pequeño tamaño, se encontraban en un enorme número aun en pequeños volúmenes gaseosos. Su movimiento incesante producía choques entre sí y con las paredes del recipiente. Esta innumerable cantidad de impactos de los corpúsculos gaseosos explicaba el efecto observable de la presión del gas y, por tanto, su expansibilidad.

De acuerdo con sus razonamientos, la disminución del volumen del gas restringe el recorrido de los corpúsculos móviles y por tanto, incrementa el número de choques por segundo contra las paredes del recipiente, esto es, aumenta la presión del gas. Estudios teóricos apropiados permitieron a Bernouilli deducir, matemáticamente, la ley de Boyle a partir de estas sencillas ideas. Junto con la explicación del por qué de la ley de Boyle, la teoría cinética de los gases logró, asimismo, la explicación de las leyes de Gay–Lussac.

Además, a partir del significado de la presión del gas según el modelo cinético y de la segunda ley de Gay-Lussac, fue posible encontrar un significado también cinético a la magnitud temperatura. Así cuanto mayor es la temperatura de un gas tanto mayor es la presión que ejerce, es decir, más enérgicos deben ser los impactos de las partículas del gas sobre el interior del recipiente. Estudios más rigurosos desarrollaron esta idea sencilla sugerida por el físico alemán Rudolph Clausius (1822–1888) y permitieron establecer que la *temperatura absoluta* de un gas constituye una medida de la energía cinética media de las moléculas del gas en su movimiento de agitación desordenada.

La extensión de la teoría cinética a otros estados de agregación de la materia ha permitido comprender los fenómenos de cambio de estado desde un punto de vista molecular.

APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES

Una cierta masa de nitrógeno ocupa 10 litros a 1 atm de presión y 27 °C de temperatura. ¿Qué volumen ocupará la misma masa de gas si las condiciones cambian a 2 atm y 207 °C? ¿Cuál sería la presión del gas si las condiciones finales de volumen y temperatura fueran de 20 litros y 27 °C?

La relación entre los valores de las magnitudes P , V y T de un gas en un estado inicial y otro final puede encontrarse aplicando correctamente la ecuación de estado. En todo caso, es preciso recordar que la T que aparece en ella es temperatura absoluta. Si se designa con el subíndice 0 el estado inicial y con el 1 el estado que corresponde a las condiciones de la primera pregunta del problema, se tendrá entonces:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

en donde

$$P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$V_0 = 10 \text{ litros}$$

$$T_0 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$P_1 = 2 \text{ atm}$$

$$T_1 = 207 + 273 = 480 \text{ K}$$

luego despejando V_1 resulta:

$$V_1 = \frac{P_0 V_0 T_1}{T_0 P_1} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ litros} \cdot 480 \text{ K}}{300 \text{ K} \cdot 2 \text{ atm}} = 8 \text{ litros}$$

Análogamente y designando con el subíndice 2 el estado que corresponde a las condiciones de la segunda pregunta, resulta:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

siendo $V_2 = 20 \text{ litros}$ y $T_2 = T_0 = 300 \text{ K}$. Luego:

$$P_2 = \frac{P_0 V_0}{V_2} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10 \text{ litros}}{20 \text{ litros}} = 0,5 \text{ atm}$$

En este caso la transformación se ha efectuado a $T = \text{cte}$, es decir, en las condiciones que recoge la ley de Boyle.

EL ESTADO LÍQUIDO

Características del estado líquido

A nivel microscópico el estado líquido se caracteriza porque la distancia entre las moléculas es sensiblemente inferior a la de los gases. Mientras que en un gas la distancia intermolecular media es igual o mayor que diez veces el tamaño de la molécula, en un líquido viene a ser del mismo orden de magnitud que el diámetro molecular, y sólo un poco mayor que en los sólidos. Eso explica que la densidad de los líquidos sea, salvo algunas excepciones, sólo algo inferior a la de los sólidos.

La proximidad entre las moléculas hace que se dejen sentir fuerzas atractivas de interacción, que evitan que una molécula pueda «escaparse» de la influencia del resto, como sucede en el estado gaseoso, pero que les permite moverse deslizándose unas sobre otras. Por esta razón los líquidos no poseen forma propia, sino que se adaptan a la del recipiente que los contiene, es decir, pueden fluir. Sin embargo, el hecho de que las moléculas estén ya suficientemente próximas hace de los líquidos *fluidos incompresibles*. Toda compresión lleva consigo una disminución de la distancia intermolecular, y si ésta fuera apreciable entrarían en juego las fuerzas repulsivas entre los núcleos atómicos que se opondrían a dicha compresión y la neutralizarían.

Viscosidad

Aunque las moléculas de los líquidos pueden deslizarse unas sobre otras, esto no sucede para todos con igual facilidad. La existencia de fuerzas de rozamiento que se oponen al deslizamiento de las moléculas define una propiedad de los fluidos que se denomina *viscosidad*. La viscosidad se traduce en una mayor resistencia al movimiento en el interior del fluido. Así un frasco de aceite es más difícil de agitar que uno de agua porque el aceite es más viscoso que el agua. Los líquidos ideales carecen de viscosidad. En los reales, la viscosidad varía de unos a otros, siendo extrema en los líquidos superviscosos, también llamados *sólidos amorfos*, porque a la temperatura ambiente presentan el aspecto de sólidos sin que la ordenación interna de sus moléculas corresponda a la que es característica de los sólidos cristalinos.

El vidrio constituye un ejemplo de este estado intermedio de la materia. Aumentando la temperatura, disminuye su viscosidad y el material se reblandece, pasando a un estado líquido espeso. El alquitrán que se utiliza en el asfaltado de carreteras es otro ejemplo de sólido amorfo; en verano, al aumentar la temperatura, se llega a deformar por efecto de la presión que ejercen, sobre el firme, los vehículos pesados.

Tensión superficial y capilaridad

Todos los líquidos presentan una cierta tendencia a disminuir su superficie libre, la cual se comporta de forma parecida a como lo hace una membrana elástica. Dicha propiedad es debida a la existencia de fuerzas tangenciales a la superficie o fuerzas de tensión, por lo que se denomina *tensión superficial*.

La tensión superficial se pone de manifiesto en multitud de fenómenos; así cuando se sumerge un alambre circular en una solución jabonosa se forma una película que recuerda a simple vista la membrana de un tambor, pues se recupera de pequeñas deformaciones; si sobre la película de líquido se deposita cuidadosamente un hilo cerrado, y se elimina la parte interior de la película, se observa cómo el hilo se extiende hasta alcanzar la forma de una circunferencia.

Una aguja de acero, engrasada simplemente por el tacto, puede flotar en el agua y, del mismo modo, los patos se mantienen en la superficie de un lago sin necesidad de nadar; en ambos casos los cuerpos son más densos que el agua, a pesar de lo cual flotan.

Esta aparente contradicción con respecto a lo que establecen las leyes de la hidrostática, se explica como debida al fenómeno de la tensión superficial que convierte la superficie del líquido en una especie de malla tensa que neutraliza las fuerzas del peso.

Desde un punto de vista molecular, la tensión superficial se explica como debida a la condición especial de las moléculas situadas en la superficie del líquido. Una molécula del líquido situada en el interior del mismo es solicitada en todas direcciones por fuerzas atractivas procedentes de las otras moléculas que la rodean, de modo que, por simetría, se compensan mutuamente sus efectos.

En la superficie o en sus proximidades, la simetría se rompe y sólo las moléculas que están por debajo de la superficie atraen a las de la capa límite, dando lugar a una fuerza neta dirigida hacia el interior de la masa líquida que tensa la superficie libre y produce ese efecto de malla o membrana elástica.

La tensión superficial de un líquido viene expresada por su correspondiente *coeficiente de tensión superficial* σ , que representa el trabajo necesario para incrementar en una unidad la superficie libre del líquido o, en términos equivalentes, la fuerza tangencial por unidad de longitud.

Cuando un tubo delgado de vidrio o capilar se introduce en agua situando su extremo inferior por debajo de la superficie límite, el líquido asciende por su interior hasta alcanzar una cierta altura de equilibrio. En este fenómeno conocido como *capilaridad* el principio de los vasos comunicantes deja de tener validez porque junto con las fuerzas del peso y de la presión atmosférica interviene la tensión superficial.

Razonando en términos de equilibrio es posible encontrar una expresión para la altura de la columna de líquido. Dado que el coeficiente de tensión superficial representa la fuerza de tensión superficial por unidad de longitud, la resultante de estas fuerzas responsables de la elevación de la columna será:

$$T = 2 \pi R \sigma$$

siendo $2\pi R$ la longitud del borde circular de la superficie libre. Por otra parte, el peso de la columna viene dado por:

$$P = m \cdot g = \text{volumen} \cdot \rho \cdot g = \pi R^2 h \rho g$$

en donde ρ representa la densidad y h la altura.

Dado que las fuerzas de tensión superficial forman, en general, un *ángulo θ de contacto* con las paredes del capilar, la condición de equilibrio se expresará en la forma:

$$T \cos \theta = P$$

$$\text{es decir: } 2\pi R \sigma \cos \theta = \pi R^2 h \rho g$$

y por tanto:

$$h = \frac{2 \sigma \cos \theta}{\rho g R} \quad (20.6)$$

Esta expresión constituye la llamada *Ley de Jurin* e indica que la altura de la columna líquida es directamente proporcional a la tensión superficial o del líquido e inversamente proporcional al radio R del tubo. Para un cierto número de líquidos, entre ellos el agua, puede considerarse en primera aproximación que el ángulo de contacto θ es igual a cero, con lo cual la anterior ecuación se simplifica en la forma:

$$h = \frac{2 \sigma}{\rho g R}$$

expresión que permite estimar el valor de σ de un líquido, de densidad conocida, midiendo h y R .

EL ESTADO SÓLIDO

Características de los sólidos cristalinos

En el estado sólido, las moléculas, átomos o iones que componen la sustancia considerada están unidas entre sí por fuerzas relativamente intensas, formando un todo compacto. La mayor proximidad entre sus partículas constituyentes es una característica de los sólidos y permite que entren en juego las fuerzas de enlace que ordenan el conjunto, dando lugar a una red cristalina. En ella las partículas ocupan posiciones definidas y sus movimientos se limitan a vibraciones en torno a los vértices de la red en donde se hallan situadas. Por esta razón las sustancias sólidas poseen forma y volumen propios.

La mayor parte de los sólidos presentes en la naturaleza son cristalinos aun cuando en ocasiones esa estructura ordenada no se refleje en una forma geométrica regular apreciable a simple vista. Ello es debido a que con frecuencia están formados por un conjunto de pequeños cristales orientados de diferentes maneras, en una estructura policristalina. Los componentes elementales de una red cristalina pueden ser átomos, moléculas o iones, de ahí que no se pueda hablar en general de la molécula de un cristal, sino más bien de un retículo elemental o *celdilla unidad*, que se repite una y otra vez en una estructura periódica o red cristalina.

Las propiedades físicas de los sólidos, tales como temperatura de fusión, capacidad para conducir la corriente, resistencia a la deformación, dureza, etc., dependen de las características de las fuerzas de enlace que unen las entidades elementales. Así, los *sólidos iónicos*, como las sales, son duros y a la vez frágiles, con puntos de fusión altos. Aunque son malos conductores de la electricidad sus disoluciones, sin embargo, presentan una conductividad elevada. Los sólidos formados por *moléculas apolares*, como el Cl_2 , el H_2 o el CO_2 , son blandos como corresponde a la debilidad de las fuerzas de interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals). Presentan un punto de fusión bajo lo que indica que sólo a bajas temperaturas, las débiles fuerzas ordenadoras del enlace pueden predominar sobre el efecto disgregador del calor. Su conductividad eléctrica es extremadamente baja como corresponde a la ausencia de cargas libres.

Los sólidos formados por *moléculas polares*, como el agua, presentan características intermedias entre ambos tipos de sólidos, los iónicos y los apolares. Las características del enlace metálico con un gas de electrones externos compartidos hace que los sólidos metálicos sean buenos conductores de la electricidad y del calor, y dúctiles y maleables, aunque con elevados puntos de fusión. Un tipo de sólido de propiedades extremas lo constituyen los *sólidos covalentes*; están formados por una red tridimensional de enlaces atómicos fuertes que dan lugar a propiedades tales como elevados puntos de fusión, escasa conductividad y extraordinaria dureza. El diamante, que es carbono puro cristalizado, constituye un ejemplo de este tipo de sólidos.

Teoría de bandas en los sólidos

Todos los sólidos cristalinos presentan una estructura periódica, por lo que un electrón genérico que se viese sometido a la influencia de la red cristalina poseería una energía potencial que variaría también de una forma periódica en las tres direcciones del espacio. Esta situación se traduce, de acuerdo con la mecánica cuántica, en que cada uno de los niveles de energía que correspondería a un átomo aislado se desdobra tanto más cuanto

mayor es el número N de átomos constitutivos de la red, dando lugar a una serie de niveles prácticamente contiguos que en conjunto constituyen una *banda* de energía.

El número máximo de electrones que pueden ocupar una banda determinada viene limitado por el principio de exclusión de Pauli que indica que en cada nivel atómico se pueden acomodar, a lo más, dos electrones y siempre que sus espines respectivos sean opuestos; por tal motivo en una cualquiera de las bandas correspondientes a una red cristalina formada por N átomos iguales, podrán acomodarse como máximo $2N$ electrones.

Las bandas de energía en un sólido cristalino desempeñan el mismo papel que los niveles electrónicos de un átomo aislado e incluso se representan de la misma manera mediante las letras s , p , d , f , etc.; por tanto, la energía de un electrón en un sólido sólo puede tomar valores comprendidos en alguna de las múltiples bandas de energía del sólido.

En algunos tipos de sólidos las bandas pueden solaparse y en otros, sin embargo, los correspondientes diagramas de energía aparecen separados por espacios intermedios que representan valores de la energía que no pueden poseer los electrones; por ello se les denomina bandas prohibidas.

La teoría de bandas permite explicar con una excelente aproximación el fenómeno de la conducción eléctrica en los sólidos. En algunos sólidos, la última banda no está ocupada completamente, lo que permite a los electrones de esa banda ganar energía por la acción de un campo eléctrico externo y desplazarse por la red.

La mayor parte de los metales presentan, no obstante, bandas superiores incompletas que se superponen entre sí permitiendo, asimismo, la movilidad de los electrones que son excitados por un campo eléctrico. Este movimiento de cargas en el seno de la red cristalina constituye una corriente eléctrica.

Una gran mayoría tanto de sólidos iónicos como de covalentes, son malos conductores de la electricidad (aisladores). En ellos la banda más alta conteniendo electrones (*banda de valencia*) está completamente llena.

Ello supone, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, que los electrones no pueden ganar energía y saltar de un nivel a otro dentro de la banda, lo que equivale a restringir su movilidad al entorno de su núcleo atómico.

Además la siguiente banda vacía (*banda de conducción*) está lo suficientemente separada de aquélla como para que la banda prohibida no pueda ser salvada por la acción de un campo eléctrico ordinario. Tal circunstancia explica su reducida conductividad eléctrica.

Existen algunos sólidos como el silicio y el germanio que tienen una estructura de bandas semejante a la de los aisladores. Sin embargo, en ellos la banda prohibida que separa la de valencia, completamente llena, y la de conducción, completamente vacía, es estrecha, de modo que es posible excitar los electrones más altos de la banda de valencia y transferidos a la de conducción.

En tal caso se puede hablar tanto de una conducción por los electrones de la banda superior, como de conducción por los huecos que se generan en la banda inferior y que se comportan como cargas positivas. Se trata de sólidos *semiconductores*. El hecho de que su banda prohibida sea estrecha permite bombear electrones a la banda de conducción sin más que elevar suficientemente la temperatura.

Los semiconductores constituyen los materiales sólidos clave en la fabricación de dispositivos electrónicos. Sus propiedades, mejoradas y aprovechadas gracias a la investigación básica y aplicada, no sólo han constituido un elemento clave en el desarrollo de la informática, la instrumentación científica de alto nivel y las telecomunicaciones, sino también en el diseño de aparatos electrodomésticos y de uso habitual.

SEMICONDUCTORES CON IMPUREZAS

Las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores pueden mejorarse si se introducen en el momento de la formación del cristal algunos átomos de otra sustancia. Se forma entonces un semiconductor con impurezas. Así, cuando a un cristal de silicio se le añaden impurezas de arsénico aumenta su conductividad. Ello se explica como debido a que, mientras que cada átomo de silicio contribuye con sus cuatro electrones externos a la banda de valencia, los de arsénico contribuyen con cinco. Dado que en los semiconductores la banda de valencia está llena, ese electrón adicional ocupará niveles discretos de energía por encima de ella y muy próximos a la banda de conducción, lo que hace más fácil su promoción a dicha banda y mejora la capacidad de conducción eléctrica del cristal.

Es posible, asimismo, inyectar en el cristal en formación átomos de impureza con menos electrones externos que el elemento semiconductor. Tal es el caso, por ejemplo, del galio, con tres electrones externos. Por la presencia de este tipo de impurezas aparecen nuevos niveles de energía vacantes en las proximidades de la banda de valencia que pueden ser ocupados por electrones excitados. Ello da lugar a la generación de huecos en dicha banda que contribuyen a la corriente eléctrica como si se tratara de cargas positivas.

El semiconductor que resulta por la presencia de átomos como el arsénico, donadores de electrones extra, se considera del *tipo n* o negativo. Si los átomos de impureza, como en el caso del galio, son aceptores de electrones respecto del cristal, el semiconductor resultante es del *tipo p* o positivo. En los semiconductores del *tipo n* la conducción es por electrones y en los del *tipo p* es, sin embargo, por huecos. La *unión p-n* de dos semiconductores de tales características constituye un dispositivo electrónico fundamental de utilización amplia en la industria y que ha permitido reducir considerablemente el tamaño y el coste de aparatos basados en la electrónica.

CAMBIOS DE ESTADO

Fusión y solidificación

Cuando se le comunica calor a un sólido cristalino, su temperatura aumenta progresivamente y al alcanzar un determinado valor se produce la transición o cambio de fase del estado sólido al líquido que denominamos *fusión*. Si las condiciones de presión exterior se mantienen constantes, el cambio de fase se verifica a una temperatura fija o punto de transición entre ambos estados, que se mantiene constante hasta que el sólido se ha fundido totalmente.

El calor que debe suministrarse a la unidad de masa de un sólido para convertirlo en líquido a la temperatura de fusión se denomina *calor de fusión* l_f . En el agua l_f vale 80 cal/g o su equivalente en unidades S.I.: $3,34 \cdot 10^5$ J/kg.

A nivel molecular la fusión se produce como consecuencia del derrumbamiento de la estructura cristalina. El incremento de temperatura da lugar a un aumento en la amplitud de las vibraciones de las partículas en la red, que termina por romper los enlaces y producir la fusión. Una vez que se alcanza la energía de vibración correspondiente a la temperatura de fusión, el calor recibido se emplea en romper nuevos enlaces, de ahí que se mantenga constante la temperatura durante el proceso.

La *solidificación* es la transición de líquido a sólido que se produce de forma inversa a la fusión, con cesión de calor. Cualquiera que sea la sustancia considerada el punto o temperatura de transición entre dos estados o fases de la materia es el mismo independientemente del sentido de la transformación. La disminución progresiva de la temperatura del líquido hace que en las proximidades del punto de solidificación las fuerzas de enlace vayan imponiendo progresivamente su orden característico.

Vaporización y condensación

Constituyen dos procesos inversos de cambio de estado. La *vaporización* es el paso de una sustancia de la fase líquida a la fase de vapor o fase gaseosa. La *condensación* es la transición de sentido contrario. Cuando la vaporización se efectúa en el aire recibe el nombre de *evaporación*. La evaporación afecta principalmente a las moléculas de la superficie del líquido.

Cada molécula de la superficie está rodeada por un menor número de sus compañeras; ello hace que puedan vencer con más facilidad las fuerzas atractivas del resto del líquido e incorporarse al aire como vapor. De ahí que cuanto mayor sea la superficie libre del líquido tanto más rápida será su evaporación.

El aumento de temperatura activa este proceso. Para cada valor de la presión exterior existe una temperatura para la cual la vaporización se vuelve violenta, afectando a todo el líquido y no sólo a su superficie. Esta forma tumultuosa de vaporización se denomina *ebullición*. El punto de ebullición de un líquido depende de las condiciones de presión exterior, siendo tanto más elevado cuanto mayor sea ésta.

Todo proceso de vaporización implica la absorción de calor por parte del líquido respecto del entorno. La cantidad de calor necesaria para transformar la unidad de masa de un líquido en vapor, a la temperatura de ebullición, se denomina *calor de vaporización* lv . En el agua lv vale 540 cal/g o, en unidades S.I.: $22,57 \cdot 10^5$ J/kg.

La *condensación* como transición de vapor a líquido se lleva a efecto invirtiendo las condiciones que favorecen la vaporización. Así, mientras que la disminución de la presión exterior facilita la vaporización, la compresión del vapor formado facilita la condensación; el aumento de temperatura de un líquido provoca su vaporización e, inversamente, el enfriamiento del vapor favorece su condensación.

En términos moleculares, tanto el aumento de presión como la disminución de la temperatura del vapor reducen la distancia media de las moléculas y hacen posible su unión.

Sublimación

Aunque es un fenómeno poco frecuente a la temperatura y presión ordinarias, algunas sustancias como el yodo o el alcanfor pueden transformarse directamente de sólido a vapor sin necesidad de pasar por la fase intermedia de líquido. A tal fenómeno se le denomina *sublimación*.

La transición o cambio de estado de sentido inverso se denomina de igual manera, por ello a veces se distinguen ambas llamando a la primera *sublimación progresiva* y a la segunda *sublimación regresiva*.

En principio, cualquier sustancia pura puede sublimarse, pero debido a las condiciones de bajas presiones y temperaturas a las que es posible esta transición, el fenómeno sólo es reproducible, para la mayor parte de las sustancias, en el laboratorio.

Al igual que la fusión y la vaporización, también la sublimación (progresiva) absorbe una determinada cantidad de calor. Se denomina *calor de sublimación* ls a la cantidad de calor necesaria para sublimar la unidad de masa de una sustancia.