

Demostraciones de termodinámica con materiales simples: el frasco de Franklin vertical

José A. Manzanares

Dpto. Física de la Terra i Termodinàmica.
Fac. Física. Universitat de València



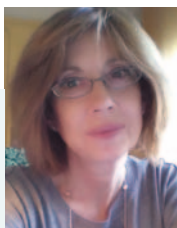
Beatriz Martínez

Dpto. Física de la Terra i Termodinàmica.
Fac. Física. Universitat de València



María Amparo Gilabert

Dpto. Física de la Terra i Termodinàmica.
Fac. Física. Universitat de València



El frasco de Franklin vertical es un instrumento científico barato, fácilmente accesible y relativamente poco conocido. Con él se pueden realizar varias demostraciones sobre conceptos termodinámicos, adecuadas para los primeros cursos del grado en Física y también para el Bachillerato. Dos se basan en la variación de la presión de vapor con la temperatura y otra, no tan conocida, en la separación de componentes por destilación. Las principales contribuciones originales son el análisis cuantitativo acompañado de una simulación y una cuarta demostración que ilustra la ley de Raoult. Este análisis permite identificar errores conceptuales en la “guía del profesor” que facilitan los proveedores de material científico.

1. Introducción

Las demostraciones de aula han sido tradicionalmente y siguen siendo un excelente recurso docente en física. Son especialmente interesantes aquellas que solo necesitan un instrumento simple, fácilmente disponible y versátil, permitiendo ilustrar varios fenómenos simultáneamente. Este es el caso del frasco de Franklin vertical, comercializado como “hand boiler” o “love meter” y también conocido como “Franklin’s palm glass” o “Franklin’s pulse glass” (Fig. 1a). Sorprende que sea tan poco empleado, pues los fenómenos observados despiertan gran fascinación, su precio es bajo y es accesible a través de varios proveedores científicos (Arbor Scientific, Scientifics Direct, Educational Innovations, etc.) y plataformas como Alibaba, AliExpress y Amazon. Es cierto, no obstante, que se echan en falta explicaciones cuantitativas.

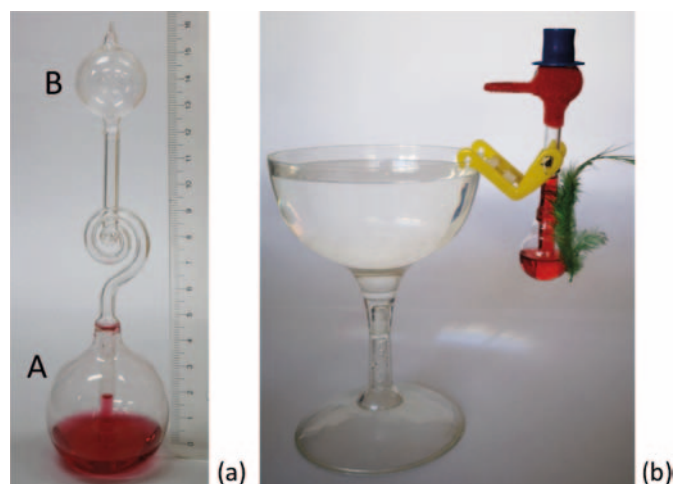


Fig. 1. (a) El frasco de Franklin vertical tiene una altura de unos 18 cm y contiene etanol con un tinte. (b) El conocido “pájaro bebedor” (no usado en este trabajo) está basado en los mismos conceptos termodinámicos [1].

Este instrumento debe su nombre a Benjamin Franklin, aunque no fue su inventor (cumpliendo la famosa ley de eponimia de Stigler). En una carta de 1768, Franklin menciona que lo compró en Alemania y consiguió que en Londres un amigo hiciese varias copias con algunas mejoras que él sugirió. El frasco de Franklin horizontal tenía dos recipientes parcialmente llenos de un líquido volátil (como agua, etanol o éter dietílico) conectados mediante un tubo horizontal (Figura 2). Su funcionamiento dejaba perplejo tanto a Franklin como a sus amistades, no siendo ninguno de ellos capaces de comprender claramente que observaban una demostración de la ebullición de los líquidos a baja presión. Este instrumento permite construir una “máquina térmica” conocida como el *pulse glass engine* [3] (*UC Berkeley Physics Demonstration* <https://youtu.be/KbiMGsE0h8k>) muy similar al “pájaro bebedor” (Figura 1b). Su diferencia esencial es que la primera es un oscilador de relajación biestable y el segundo es monoestable [4].



Fig. 2. El “Franklin’s pulse glass” se usaba en el siglo XIX para demostrar la variación de la temperatura de ebullición con la presión. El frasco se sella mientras el líquido está a su temperatura de vaporización normal. Al enfriarse, el sistema queda en equilibrio líquido-vapor a presión inferior a la atmosférica. Tocando uno de los dos bulbos con la mano, el aumento de temperatura provoca un desplazamiento de este equilibrio, aumentando la cantidad de sustancia en fase vapor y observándose un burbujeo [2].

El tubo de Franklin vertical (Figura 1a) tiene un recipiente grande A en su parte inferior y otro menor B en su parte superior, conectados por un tubo que parte del fondo de B y penetra en A hasta llegar a unos pocos milímetros de su base. El recipiente A tiene aproximadamente un 20 % de su volumen lleno de una disolución líquida coloreada. Sus comercializadores indican distintas composiciones. El emplea-

do en esta experiencia contiene etanol (cuya temperatura de vaporización a presión estándar es $t_{\text{vap}}^{\circ} = 78.4^{\circ}\text{C}$), como el de Arbor Scientific. El de Scientifics Direct contiene diclorometano (CH_2Cl_2 , $t_{\text{vap}}^{\circ} = 39.6^{\circ}\text{C}$). Antes podían contener triclorofluorometano, conocido freón-11 ($t_{\text{vap}}^{\circ} = 23.8^{\circ}\text{C}$) [5]. Dada la prohibición de uso de CFCs y la peligrosidad del diclorometano, el metanol ($t_{\text{vap}}^{\circ} = 64.7^{\circ}\text{C}$) ha pasado a ser uno de los disolventes preferidos [6].

El objetivo de este artículo es dar a conocer cuatro demostraciones con el frasco de Franklin vertical, discutir la explicación tradicional y aportar un modelo termodinámico cuantitativo. Este modelo original evidencia que el funcionamiento del frasco no se basa en la ley de Charles o la ley de Gay-Lussac, como se suele decir, sino en un fenómeno que en el siglo XVIII se conocía como la “superelasticidad” de los vapores [7]. Concretamente, la clave del frasco está en la gran sensibilidad de la presión de vapor a pequeños cambios de temperatura y en la diferencia entre gases y vapores saturados, dos temas que fueron importantes en el desarrollo de la termodinámica. El frasco funciona tanto aumentando la temperatura del recipiente A (demo 1) como disminuyendo la del B (demo 2). Su uso para realizar una demostración de destilación (demo 3) es poco conocido pero no original. La ilustración de la ley de Raoult (demo 4) creemos que no ha sido comentada antes en libros o artículos sobre demostraciones en física o química.

2. Demostraciones con el frasco de Franklin

2.1 Demostración 1: Operación mediante aumento de temperatura

Al tocar con la mano el recipiente A (Figura 1a) se observa que el líquido comienza a ascender por el tubo vertical. Si la mano está suficientemente caliente, se llena el recipiente B y, tras alcanzar el nivel del líquido la parte inferior del tubo, se observa un borboteo de burbujas de la fase gaseosa que ascienden por el tubo. El requisito esencial para esta demostración es que la mano esté más caliente que el líquido del recipiente y cuanto mayor sea la diferencia de temperatura mejor, pues más intenso es el efecto. Si el frasco está frío (respecto al ambiente), al tocar el recipiente A con la mano caliente, el líquido asciende rápidamente como un surtidor vertical.

Las explicaciones que acompañan a esta demostración (en colecciones universitarias o en las webs y guías de los proveedores de material científico) mencionan las leyes de los gases ideales. Citando la ley de Charles, se habla de que, a presión constante, el volumen aumenta proporcionalmente a la temperatura. Citando la ley de Gay-Lussac se dice que, a volumen constante, la presión aumenta proporcionalmente a la temperatura. El aumento de presión o de volumen del gas se consideran responsables del desplazamiento del líquido del recipiente inferior al superior. Estos argumentos son incorrectos, porque tanto el volumen de la fase gaseosa en A como su presión aumentan al aumentar su temperatura. Desprecian además los aspectos más importantes: la evaporación del disolvente en A y la condensación de su vapor en B. De no ser por esta condensación, la presión en el recipiente superior B aumentaría mucho e impediría el ascenso del líquido. Hay otro aspecto que no queda claro en las explicaciones tradicionales: algunas hablan de que sí hay ebullición pero la mayoría insisten en que el líquido del *hand boiler* no hierve aunque lo parezca.

2.2. Explicación cuantitativa y simulación de la demostración 1

El frasco de Franklin se basa en el equilibrio líquido-vapor del disolvente (componente 1) de la disolución. La ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{d \ln p_{v,1}^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_1}{RT^2}, \quad (1)$$

describe la variación de la presión de vapor $p_{v,1}^*$ del disolvente puro con la temperatura T . Como su entalpía molar de vaporización es mucho mayor que la energía térmica molar, $\Delta_{\text{vap}} H_1 \gg RT$, resulta que la presión $p_{v,1}^*$ de un vapor saturado aumenta con T mucho más que la presión de un gas a volumen constante. Los instrumentos, como el frasco de Franklin, basados en esta diferencia se empezaron construir poco después de descubrirse que “los vapores son mucho más elásticos que los gases” [7].

A los efectos de esta explicación, es razonable suponer que la disolución es tan diluida (en tinte) que su presión de vapor p_v es aproximadamente igual a la del disolvente puro a la misma temperatura, $p_v \approx p_{v,1}^*$. Si las fases gaseosas en los recipientes A y B (Figura 1a) solo contuviesen vapor entonces estarían a las correspondientes presiones de vapor $p_{v,1}^*(T^A)$ y $p_{v,1}^*(T^B)$ y la diferencia entre los niveles de líquido z^B en el tubo (o en B, si llega allí) y z^A en A sería

$$z^B - z^A = -\frac{\Delta p_{v,1}^*}{\rho g} \approx \frac{p_{v,1}^* \Delta_{\text{vap}} H_1}{\rho g RT^2} (T^A - T^B), \quad (2)$$

donde la barra superior indica valor medio (entre A y B), ρ es la densidad de la disolución y g la aceleración de la gravedad. Para etanol a 25°C ($\Delta_{\text{vap}} H_1 = 42.9\text{kJ/mol}$, $\rho = 789\text{kg/m}^3$), la Ec. (2) implica $\Delta z / \Delta T \approx 0.06\text{m/K}$, de modo que con $\Delta T = T^A - T^B = 5\text{K}$ el desnivel sería $\Delta z = z^B - z^A \approx 0.30\text{m}$, mayor que el tamaño del frasco (Figura 1a) y, por tanto, imposible. La Ec. (2) tampoco tiene en cuenta otros aspectos esenciales que se discuten a continuación.

Como el equilibrio de distribución del disolvente entre las fases líquida y gaseosa se alcanza más lentamente que el equilibrio hidrostático, podría existir $\Delta z \neq 0$ con $\Delta T = 0$ si aún no se hubiese alcanzado el primero. Pero, esperando el tiempo suficiente con $\Delta T = 0$, la Ec. (2) implica $\Delta z = 0$. Sin embargo, la experiencia pone de manifiesto que la diferencia de niveles (Figura 1a) puede persistir durante días. Esto parece demostrar que la fase gaseosa es una mezcla de vapor del disolvente y “aire seco” (componente 2). Por su baja solubilidad, podemos suponer que el aire seco no está presente en la fase líquida y que su cantidad total en las fases gaseosas es constante, $n_2 = n_2^A + n_2^B = \text{cte}$. Las cantidades n_2^A y n_2^B pueden alterarse girando el frasco para que el tubo horizontal conecte las fases gaseosas en A y B.

Para determinar n_2^A y n_2^B partimos de una situación con $p^{\circ} = (p^A + p^B)/2$ y $z^B - z^A = (p^A - p^B)/\rho g$ conocidas y $T^A = T^B = T = 298.15\text{K}$. La presión en A es $p^A = p^{\circ} + \rho g(z^B - z^A)/2$. La densidad se considera igual a la del disolvente líquido, $\rho = M_1 / v_1^L$, donde v_1^L es su volumen molar y M_1 su masa molar. La cantidad total de disolvente $n_1 = n_1^L + n_1^V$ es conocida. El volumen de los recipientes es $V^A + V^B = n_1^V v_1^V(T) + n_1^L v_1^L$, donde $v_1^V(T) = RT / p_v(T)$ es el volumen molar del vapor. La cantidad de disolvente en fase líquida es

$$n_1^L = n_1^{L,A} = \frac{n_1 v_1^V(T) - (V^A + V^B)}{v_1^V(T) - v_1^L} \quad (3)$$

En B solo hay fase gaseosa. En A, la fase gaseosa ocupa un volumen $V^{V,A} = n_1^V v_1^V(T) - V^B$. Las presiones parciales $p_2^A = p^A - p_v(T)$ y $p_2^B = p^B - p_v(T)$ del aire seco permiten determinar sus cantidades

$$n_2^A = \frac{p_2^A V^{V,A}}{RT}, \quad n_2^B = \frac{p_2^B V^B}{RT} \quad (4)$$

La fracción de la cantidad del disolvente que está en la fase gaseosa, $x = n_1^V / n_1$ (título de vapor), es variable. Cuando la temperatura del recipiente A se aumenta ligeramente, el equilibrio líquido-vapor se desplaza aumentando $z^B - z^A = (p^A - p^B) / \rho g$ y el título de vapor. Las presiones parciales del disolvente son $p_1^B = p_v(T^B)$ y

$$p_1^A = p_v(T^A) = p_v(T^B) \exp\left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_1}{R} \left(\frac{1}{T^B} - \frac{1}{T^A}\right)\right] \quad (5)$$

y los volúmenes molares de su vapor son $v_1^{V,A} = RT^A / p_1^A$ y $v_1^{V,B} = RT^B / p_1^B$.

Caso 1: Si en B no hay líquido, se cumple $n_1 = n_1^{L,A} + n_1^{V,A} + n_1^{V,B}$ y el volumen de la fase líquida es

$$V^{L,A} = \frac{n_1 - \frac{V^A}{v_1^{V,A}} - \frac{V^B}{v_1^{V,B}}}{\frac{1}{v_1^L} - \frac{1}{v_1^{V,A}}} \quad (6)$$

Considerando, por simplicidad, que los recipientes son cilindros de área A , el nivel de líquido en A es $z^A = -z_0 + V^{L,A} / A$, donde z_0 es la distancia vertical entre la base del recipiente A y el extremo inferior del tubo (Figura 3). Así, el nivel del líquido en el tubo es (Figura 3b)

$$z^B = z^A + \frac{1}{\rho g} \left(p_1^A - p_1^B + \frac{n_2^A RT^A}{V^A - V^{L,A}} - \frac{n_2^B RT^B}{V^B} \right) \quad (7)$$

Caso 2: Cuando el líquido llega al recipiente B, podemos expresar el volumen $V^{V,A}$ de la fase gaseosa en A como función del volumen $V^{V,B}$ de la fase gaseosa en B,

$$V^{V,A}(V^{V,B}) = \frac{V^A + V^B - n_1 v_1^L - (1 - v_1^L / v_1^{V,B}) V^{V,B}}{1 - v_1^L / v_1^{V,A}} \quad (8)$$

y podemos determinar $V^{V,B}$ resolviendo numéricamente la ecuación

$$\frac{\rho g}{A} (V^{V,A}(V^{V,B}) + V^B - V^{V,B}) = p_1^A - p_1^B + \frac{n_2^A RT^A}{V^{V,A}(V^{V,B})} - \frac{n_2^B RT^B}{V^{V,B}} \quad (9)$$

Se obtienen así $V^{V,A}$, $z^A = -z_0 + (V^A - V^{V,A}) / A$ y $z^B = z^A + (V^{V,A} + V^B - V^{V,B}) / A$. Con $n_1^{V,A} = V^{V,A} / v_1^{V,A}$ y $n_1^{V,B} = V^{V,B} / v_1^{V,B}$, podemos calcular el título de vapor medio, $x = (n_1^{V,A} + n_1^{V,B}) / n_1$.

Las expresiones anteriores describen bien las observaciones experimentales. Un aumento de temperatura de tan solo 1 K (Fig. 3b) hace subir el nivel unos 7 cm y un aumento de unos 5 K (Fig. 3c) hace subir prácticamente todo el líquido al recipiente B. Por el diseño del frasco, en el recipiente A siempre queda líquido hasta el nivel marcado por el extremo inferior del tubo ($z = 0$). Un mayor aumento de la temperatura de A provoca que su mezcla gaseosa reciba más vapor de disolvente y se expanda, ascendiendo a modo de burbujas por el tubo; lo que también hace cambiar n_2^A y n_2^B . Las "guías del profesor" suelen indicar que este burbujeo no implica que el líquido esté en ebullición. Siendo cierto que estas burbujas no se han formado en el seno del líquido y que no tienen su origen en un sobrecalentamiento del líquido, es esencial entender que el disolvente está en equilibrio líquido-vapor, lo que puede considerarse ebullición, y que el aumento de T provoca un desplazamiento del equilibrio que aumenta el título de vapor en A.

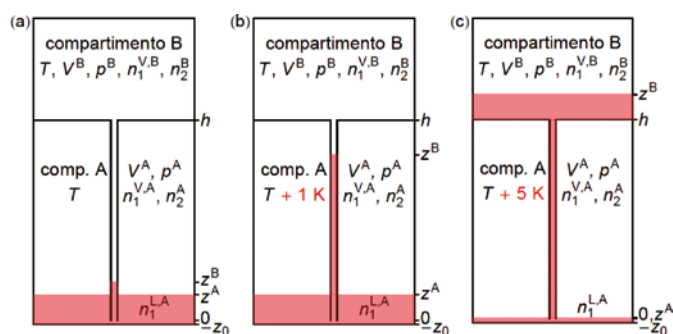


Fig. 3. En esta simulación, dos compartimentos cilíndricos con área de la base $A = 10 \text{ cm}^2$ y volúmenes $V^A = 2V^B = 100 \text{ mL}$ están conectados por un tubo de diámetro despreciable. La altura de A es $h + z_0 = V^A / A = 10 \text{ cm}$ y $z_0 = 0.2 \text{ cm}$ es la distancia del fondo de A al extremo inferior del tubo. La cantidad de etanol es $n_1 = 0.25 \text{ mol}$ (unos 14.6 mL). (a) En la situación isoterma inicial, se supone que $\Delta z = 0.6 \text{ cm}$ y que $p^A = 12.02 \text{ kPa}$, algo superior a la presión de vapor del etanol a $T = 298.15 \text{ K}$ (unos 7.9 kPa). El título de vapor medio es $x = 1.72 \times 10^{-3}$ y la cantidad de aire seco es $n_2 = 0.226 \text{ mmol}$, Ec. (4). (b) Con $T^A = T + 1 \text{ K}$ y $T^B = T$, la Ec. (7) predice una diferencia de alturas es $\Delta z = 6.8 \text{ cm}$ y $x = 1.78 \times 10^{-3}$. (c) Con $T^A = T + 5 \text{ K}$, prácticamente todo el líquido sube al recipiente B, la Ec. (9) predice $\Delta z = 11.0 \text{ cm}$ y $x = 2.10 \times 10^{-3}$.

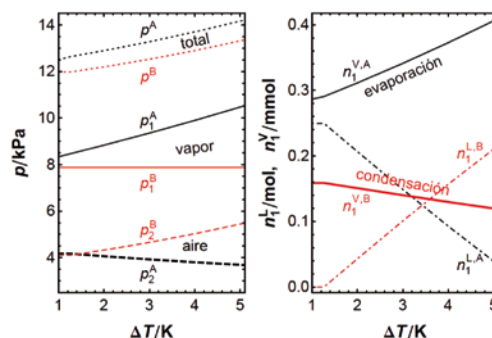


Fig. 4. Al aumentar la temperatura de A, la presión de vapor p_1^A del disolvente aumenta y la total p^A también, pero la presión parcial p_2^A del aire seco disminuye porque el ascenso del líquido al recipiente B hace aumentar el volumen $V^{V,A}$ de la fase gaseosa en A. Este ascenso hace que aumente la presión parcial p_2^B del aire seco en B. Ahora bien, la presión total p^B no aumenta mucho porque la condensación del vapor (a medida que se reduce $V^{V,B}$) hace que p_1^B se mantenga constante, como T^B . La clave para entender el funcionamiento del frasco está en la evaporación del disolvente asociada al aumento de T^A , pero el aumento de p^A es menor que el de p_1^A debido a la descompresión del aire seco en A, $dp_2^A / dT^A < 0$. Estos efectos no se pueden explicar usando solo las leyes de los gases ideales o solo la ecuación de Clausius-Clapeyron para el vapor saturado.

Un aumento de temperatura del recipiente A provoca que la presión parcial del disolvente aumente pero *la presión parcial del aire seco en A puede disminuir cuando aumenta la temperatura* porque el volumen ocupado por esta mezcla gaseosa aumenta cuando el líquido asciende por el tubo. Esta observación contrasta con las explicaciones habituales de esta demostración en sus “guías del profesor”, las cuales suelen hacer referencia a la ley de Charles (aumento de volumen del gas con la temperatura a presión constante) o a la ley de Gay-Lussac (aumento de presión del gas con la temperatura a volumen constante). Ambas leyes son inaplicables porque varían tanto el volumen como la presión (total y parciales) (Figuras 3 y 4).

2.3. Demostración 2: Operación del frasco de Franklin mediante disminución de temperatura

Franklin observó que su dispositivo funcionaba también reduciendo la temperatura de uno de los depósitos. Partiendo de la situación horizontal (Figura 2) con el mismo nivel de líquido en ambos recipientes, colocó sobre uno de ellos un paño empapado en alcohol. El enfriamiento provocado por la evaporación del alcohol causaba la condensación del vapor en el interior de dicho recipiente. Esto reducía la presión en el mismo, daba lugar a un flujo de líquido desde el otro recipiente y a una diferencia de los niveles de líquido asociada a su distinta temperatura, tal y como el mismo Franklin explicó correctamente.

En nuestro tubo de Franklin vertical, al aplicar sobre el recipiente superior B un paño frío o un papel empapado en un líquido volátil como alcohol (de limpieza, de quemar, etc.) o acetona, se observa que el nivel del líquido en el tubo asciende. Por su similitud con la demostración 1, no parece necesaria su explicación.

Otra experiencia interesante consiste en colocar el frasco dentro del frigorífico partiendo de una situación en que la diferencia de niveles es casi nula. El nivel asciende por el tubo, al igual que cuando se enfría solo el recipiente superior. Esto es razonable cuando el volumen de la fase gaseosa por encima del nivel del líquido en el tubo (es decir, resto del tubo y recipiente superior) es mayor que el de la fase gaseosa en el recipiente inferior, lo que hace que la reducción de presión sea mayor en la parte superior.

2.4. Demostración 3: Separación de los componentes de la disolución por destilación

La disolución del frasco contiene un tinte para su coloración [3]. Disolvente y tinte se pueden separar mediante destilación [8]. Esta demostración requiere preparar un pequeño vaso de precipitado (de unos 50 mL o 100 mL) con mezcla frigorífica (hielo y sal entre $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, inicialmente). Comenzamos desplazado todo el líquido al recipiente grande inferior; calentando con la mano el recipiente superior B, si hace falta. Manteniendo sujeto con la mano el recipiente B, invertimos el frasco de modo que todo el líquido quede en A, ahora en posición superior, y el recipiente B no tenga líquido. Se introduce entonces el recipiente inferior B en el vaso de precipitado con la mezcla frigorífica (Figura 5). Conviene usar un soporte con pinza para mantener esta posición invertida durante el experimento (unos 20 min). El vapor del disolvente va conden-

sando en el recipiente B y el nivel de líquido en el recipiente superior A va disminuyendo. Es incluso posible apreciar con la mano que el recipiente A se va enfriando debido a la evaporación del disolvente. Conforme aumenta el nivel de disolvente líquido puro en B, se aprecia que la disolución del recipiente A adquiere un color más intenso por el aumento de concentración del tinte (Figura 5). En este punto tenemos dos opciones. La primera está orientada a acortar la duración de la demostración 4 (más abajo) y consiste en sacarlo de la mezcla frigorífica cuando quedan cantidades similares de líquido en los dos recipientes. En la segunda, el proceso se continúa hasta que todo el disolvente líquido puro está en el recipiente inferior y queda tinte sólido en el A. El proceso se puede acelerar calentado el recipiente A con la mano o con un secador de aire.

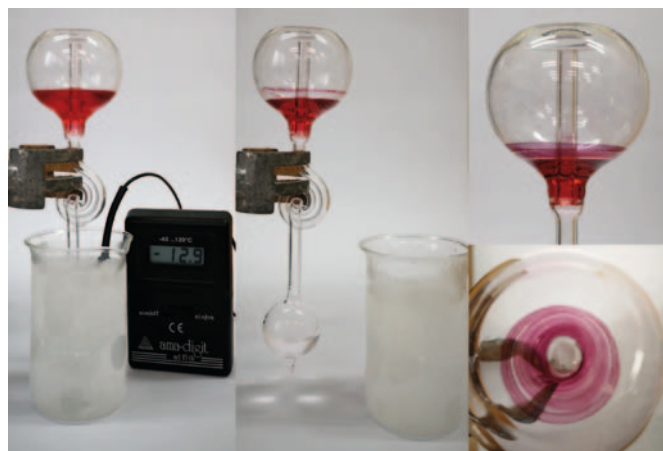


Fig. 5. El frasco de Franklin contiene una disolución de etanol y tinte en equilibrio líquido-vapor, con presencia de algo de aire seco en la fase gaseosa. Colocándolo en posición vertical invertida y enfriando el recipiente pequeño (que inicialmente contiene la mezcla de aire y vapor) por inmersión en una mezcla frigorífica, se separan los componentes de la disolución, quedando el tinte sólido arriba y etanol líquido puro abajo.

2.5. Demostración 4: El flujo de disolvente ilustra la ley de Raoult

Tras realizar la demostración 3, el recipiente pequeño B (en posición inferior) contiene disolvente puro líquido y el superior A contiene una disolución relativamente concentrada del tinte (Figura 5, panel central) o tinte sólido (Figura 5, esquina derecha inferior), si se ha completado la separación. Si se deja en dicha disposición con ambos recipientes a igual temperatura entonces se observa una lenta transferencia del disolvente desde el recipiente inferior B al superior A (Figura 6). Es decir, el disolvente pasa de la fase líquida en que se encuentra puro, a la fase gaseosa y, de esta, a la disolución líquida. Se trata, sin duda, de una de las demostraciones más pedagógicas y claras de la ley de Raoult que describe la disminución de la presión de vapor de una disolución con respecto al disolvente puro a la misma temperatura, $p_v < p_{v,1}^*$.

Raoult fue pionero en el estudio de las disoluciones y sus trabajos sirvieron de base para las contribuciones por las que van't Hoff y Arrhenius recibieron los Premios Nobel en 1901 y 1903 [9]. La presión de vapor p_v de una disolución es menor que la del disolvente puro $p_{v,1}^*$ a la misma temperatura. En disoluciones diluidas, la disminución de p_v es



Fig. 6. Manteniendo el frasco invertido a temperatura ambiente, desde una situación inicial con el disolvente líquido puro en el recipiente inferior B y tinte sólido en el superior A (último panel de la Figura 5), se observa que las partículas sólidas de tinte actúan como núcleos de condensación del vapor de disolvente (panel izquierdo). El volumen de la disolución que se va formando en A aumenta muy lentamente. El panel central corresponde a un día de experiencia y el panel derecho a dos semanas. El disolvente puro tiene más presión de vapor (más tendencia a evaporarse) que la disolución (ley de Raoult) y, por ello, no puede haber equilibrio de distribución. El disolvente fluye desde el líquido puro en B (fase donde su potencial químico es mayor) a la disolución en A (donde su potencial químico es menor) a través de la fase gaseosa que los conecta (donde es intermedio).

proporcional a la fracción molar x_3 de soluto (no volátil), $p_{v,1}^* - p_v \approx p_{v,1}^* x_3 \propto x_3$. Es imposible excederse enfatizando la importancia de esta observación. Mientras muchos científicos dudaban de la existencia de las moléculas, las propiedades coligativas permitían en el siglo XIX medir su número. Por ejemplo, si se disuelve una masa m_3 de soluto en una masa m_1 de disolvente (de masa molar M_1 conocida) y se mide la presión de vapor p_v de la disolución, el número de moléculas de soluto en m_3 se puede calcular como $N_3 = (1 - p_v / p_{v,1}^*) N_A m_1 / M_1$, donde N_A es la constante de Avogadro. Estas medidas aportaron información esencial en una época en que la formulación química tenía más incertidumbres que certezas.

La disminución de la presión de vapor se debe a que la disolución tiene más entropía que sus componentes puros a igual temperatura y presión. En una disolución líquida ideal con fracción molar de soluto $x_3 = n_3 / (n_1 + n_3)$, la entropía de mezcla es $\Delta S_{\text{mix}} = -R(n_1 \ln x_1 + n_3 \ln x_3) \geq 0$ y el potencial químico μ_1^L del disolvente es menor que en estado líquido puro a igual temperatura y presión,

$$\begin{aligned} \mu_1^L(T, p_v, x_3) &= \mu_1^{*,L}(T, p_v) - T \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_3} = \\ &= \mu_1^{*,L}(T, p_v) + RT \ln x_1. \end{aligned} \quad (10)$$

La ley de Raoult

$$p_v(T, x_3) = x_1 p_{v,1}^* = (1 - x_3) p_{v,1}^*(T) \quad (11)$$

se deduce del equilibrio de distribución $\mu_1^L(T, p_v, x_3) = \mu_1^{*,V}(T, p_v) = \mu_1^{*,V}(T, p_{v,1}^*) + RT \ln(p_v / p_{v,1}^*)$, pues las fases líquido y vapor del disolvente puro coexisten en equilibrio a $p_{v,1}^*(T)$, $\mu_1^{*,L}(T, p_{v,1}^*) = \mu_1^{*,V}(T, p_{v,1}^*)$, y la poca compresibilidad del líquido implica $\mu_1^{*,L}(T, p_v) \approx \mu_1^{*,L}(T, p_{v,1}^*)$.

En el panel central de la Figura 5, una fase gaseosa está en contacto con disolvente líquido puro del recipiente inferior B y con la disolución en A. Experimentalmente se observa que el nivel de líquido en B va descendiendo y el de la disolución va aumentando. Esto indica que no hay equilibrio de distribución del disolvente entre la disolución en A, el líquido puro en B y la fase gaseosa, lo cual es una consecuencia de que el disolvente líquido puro tiene más tendencia a evaporarse que el disolvente de la disolución, $p_{v,1}^* > p_v$. El tinte no se evapora y permanece en A. Al cabo de unas semanas, todo el disolvente se ha transferido al recipiente superior A.

El potencial químico del disolvente en una fase mide la tendencia que tiene a salirse de ella y, en su tendencia hacia el equilibrio, pasar a otra fase donde el potencial químico del disolvente sea menor. Como vemos que el disolvente pasa del líquido puro en B a la disolución en A, podemos afirmar que el potencial químico del disolvente es menor en la disolución que como líquido puro, $\mu_1^L(T, p_v, x_3) < \mu_1^{*,L}(T, p_v)$, Ec. (10). La fase líquida con mayor presión de vapor es aquella donde el potencial químico del disolvente es mayor, $p_{v,1}^* > p_v$. El equilibrio de distribución del disolvente requiere la igualdad de su potencial químico en las distintas fases. En una situación como la del panel central de la Figura 5, no hay posibilidad de que las fases líquidas alcancen dicho equilibrio y la transferencia de disolvente desde el recipiente inferior al superior acaba siendo completa. Si se espera el tiempo suficiente (unos seis meses, más o menos, dependiendo de la temperatura ambiente), se alcanza un estado final en que B no tiene fase líquida y A contiene la disolución coloreada, existiendo equilibrio de distribución entre la disolución y la fase gaseosa, $\mu_1^L(T, p_v, x_3) = \mu_1^V(T, p_v)$.

3. Conclusiones

Con el frasco de Franklin vertical se realizan demostraciones sobre varios conceptos termodinámicos. Las demos 1 y 2 ilustran el equilibrio-líquido vapor y, más concretamente, los procesos que implican cambios en el título de vapor. Ayudan, además, a entender la diferencia entre gases y vapores saturados, las mezclas gaseosas y el equilibrio hidrostático. En el frasco de Franklin (Figura 1a) hay dos fases gaseosas separadas por una fase líquida. La fase líquida tiene una doble función. Por un lado, actúa como pistón móvil, cuyo desplazamiento varía el volumen de las fases gaseosas superior e inferior. Por otro, es un foco material que puede actuar como fuente o sumidero frente al intercambio de disolvente con las dos fases gaseosas. En la demo 1, al aportar energía con nuestra mano (que actúa como foco caliente) al recipiente inferior ocurren dos fenómenos que aumentan el volumen de su fase gaseosa: el primero y más importante es que el equilibrio líquido-vapor se desplaza aumentando la cantidad de vapor (es decir, aumenta la cantidad de disolvente en la fase gaseosa) y el segundo es que hay un ligero aumento de temperatura que provoca la expansión de la fase gaseosa. Casi toda la energía

aportada se invierte en un aumento del título de vapor, es decir, en la vaporización de cierta cantidad de disolvente que se incorpora a la fase gaseosa desde la fase líquida. El aumento de temperatura (de ambas fases) requiere solo una pequeña fracción de la energía aportada. También hay otra pequeña fracción de la energía aportada que se utiliza para el efecto más visual y llamativo de la demo: realizar trabajo contra el campo gravitatorio. El aumento de volumen de la fase gaseosa inferior implica la realización de trabajo mecánico de expansión y, por el diseño del frasco, esto implica el ascenso del líquido por el tubo vertical. El volumen de la fase gaseosa superior va disminuyendo a medida que asciende el líquido. Esto provoca un aumento de su presión, pero mucho más pequeño de lo que podría pensarse. El principal efecto del ascenso del líquido es la condensación de parte del vapor del disolvente, el cual se incorpora a la fase líquida. Esta condensación libera energía. Por simplicidad, nuestra descripción del proceso ha considerado que dicha energía se cede a los alrededores de la fase gaseosa superior, los cuales actúan como el foco frío de una máquina térmica. Realmente, parte de la energía liberada en la condensación puede provocar un ligero aumento de temperatura del recipiente superior. Destacamos, finalmente, que el análisis cuantitativo y las simulaciones realizadas han permitido identificar y corregir adecuadamente los errores conceptuales que suelen encontrarse en las guías del profesor de las demos 1 y 2.

La demo 3 ilustra la separación de componentes de disoluciones por destilación. Preparando el frasco de Franklin en una posición inicial invertida con todo el líquido en su recipiente grande (superior), se extrae energía del recipiente pequeño inferior (mediante contacto con una mezcla frigorífica) y esto hace condensar allí al componente más volátil de la disolución (el disolvente). Además de ser muy visual, esta demo es interesante, porque su comparación con las experiencias tradicionales de destilación, aportando energía a la disolución líquida, aporta una visión complementaria que mejora la comprensión de estos fenómenos.

La demostración de la ley de Raoult usando un frasco de Franklin (demo 4) es original, que sepamos. Es destacable que hay muy pocas demostraciones sobre esta ley y esta es especialmente simple y clara. Su otro aspecto interesante es que no se trata de una demostración de aula de pizarra, sino de aula de laboratorio. Su larga duración hace que deba seguirse su progreso semana tras semana, al acudir a las sesiones de laboratorio. Otras demostraciones de la ley de Raoult, como la del *AP Chemistry Course video 69* de la *CORE Collection* creada por North Carolina School of Science and Mathematics (youtube $v=PXyorrMu0Mw$), también dura un par de meses. Frente a la tendencia actual de vídeos educativos de muy corta duración, es importante conocer los tiempos característicos de los fenómenos físicos.

Agradecimientos

Se agradece a Salvador Mafé, Javier Cervera y Vladimir García-Morales la revisión del trabajo. J. A. M. agradece al Ministerio de Economía y Competitividad y FEDER por el proyecto PGC2018-097359-B-100.

Referencias

- [1] I. P. BAZAROV, *Thermodynamics* (Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 79).
- [2] F. G. JOHNSON, *Johnson's Natural Philosophy and Key to Philosophical Charts* (A. H. Andrews, Chicago, 1878, p. 181).
- [3] R. M. SUTTON, *Demonstrations Experiments in Physics* (McGraw-Hill, Nueva York, 1938, p. 216).
- [4] P. CHAGNON, "Animated displays V: Relaxation oscillators", *The Physics Teacher* 32, 432-436 (1994), doi:10.1119/1.2344069.
- [5] J. C. KOTZ, P. M. TREICHEL, J. R. TOWNSEND y D. A. TREICHEL, *Chemistry and Chemical Reactivity* (Cengage Learning, Stamford, CT, 2015, 9.ª ed., p. 435c).
- [6] U. UCKE y H.-J. H, "Der Kaffeekugelschreiber oder das Liebesthermometer", *Physik in unserer Zeit* 26, 192-193 (1995), doi:10.1002/piuz.19950260412.
- [7] J. CLAYTON, "An Experiment to Prove that Water, when Agitated by Fire, Is Infinitely More Elastic than Air in the Same Circumstances", *Phil. Trans. Royal Soc.*, 41, 162-166 (1739); <https://www.jstor.org/stable/104251>.
- [8] R. BECKER y J. BECKER, "An Inexpensive, Closed-system Distillation Apparatus", *Chem 13 News* 245, 4-5 (1996).
- [9] J. H. VAN'T HOFF, "Raoult Memorial Lecture", *J. Chem. Soc. Trans.*, 81, 969-981 (1902), doi:10.1039/CT9028100969.

Fuerza de rozamiento: no infringir la segunda ley de la termodinámica



J. Güémez

Dpto. de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

La fuerza de rozamiento, debido a su descripción fenomenológica, se integra mal en cualquier formalismo de la mecánica. Un concepto problemático es el de "trabajo de rozamiento". En este artículo se describe un proceso en el que un bloque se desplaza por un plano horizontal con rozamiento, utilizando el formalismo lagrangiano-hamiltoniano y la primera ley de la termodinámica, y se demuestra que la asignación de trabajo de configuración a la fuerza de rozamiento que se establece entre un bloque finito y un cuerpo infinito (suelo, atmósfera, por ejemplo) viola, no la primera ley de la termodinámica, sino la segunda ley de la termodinámica. Las fuerzas de restricción y las fuerzas de fricción estática están sometidas a la misma condición.

Introducción

La fuerza de rozamiento juega un papel esencial en la enseñanza de la física [1]. Fuerza ubicua, aparece en procesos naturales con partes móviles, por lo que se considera

Revista
Española
de

FÍSICA



Real
Sociedad
Española de
Física

R.S.E.F.

UNA PUBLICACIÓN DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FÍSICA

www.rsef.es

Volumen 34 • Número 3 • 2020



- En memoria de Phil W. Anderson (1923-2020)
- Temas de Física
- Notas de clase

- Puntos de interés
- Hemos leído que
- Reseñas de libros de interés
- Noticias



FECYT
FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



RED DE UNIDADES DE
CULTURA CIENTÍFICA
Y DE LA INNOVACIÓN

REVISTA DE FÍSICA (REF)

www.revistadefisica.es

Es una publicación de la Real Sociedad Española de Física, que es miembro de la Federación Iberoamericana de Sociedades de Física (FEIASOFI) y de la European Physical Society (EPS) y mantiene acuerdos con la American Physical Society (APS) y otras sociedades científicas. El equipo de dirección, que no se hace responsable del contenido de los trabajos que aparecen firmados, agradece a los autores su contribución voluntaria

Director:

Augusto Beléndez Vázquez (UA)

Subdirectores:

Antonio Dobado González (UCM)

José María Ortiz de Zárate Leira (UCM)

Elena Pinilla Cienfuegos (UPV)

Editor General:

Miguel Ángel Fernández Sanjuán (URJC)

Secretaría de redacción:

Itziar Serrano

Consejo editorial:

Antonio Acín Dal Maschio (ICFO)

Ángel Ballesteros Castañeda (UBU)

Mariona Coll (ICMAB-CSIC)

Eva M.^a Fernández Sánchez (UNED)

Pascuala García Martínez (UV)

Maia García Vergniory (DIPC)

José Ignacio Iñiguez de la Torre Bayo (USAL)

M.^a del Carmen Lemos Fernández (US)

M.^a del Prado Martín Moruno (UCM)

Benjamín Montesinos Comino (CAB, CSIC-INTA)

Pablo Nacenta Torres (IES Alameda de Osuna, Madrid)

Jose M.^a Pastor Benavides (DEDF, RSEF)

Ramón Román Roldán (DEDF, RSEF)

Carlos Sabin Lestayo (IFF-CSIC)

Andrés Santos Reyes (UNEX)

Jesús Miguel Seoane Sepulveda (URJC)

Isabel Tanarro Onrubia (JEM-CSIC)

Mariam Tórtola Baixauli (IFIC, UV)

Composición y edición:

Disegraf Soluciones Gráficas, S. L.

<http://www.disegrafsl.es>

Entidades patrocinadoras de la Real Sociedad

Española de Física:

Universidad Complutense de Madrid

Fundación BBVA

Fundación Ramón Areces

CIEMAT

Ministerio de Educación, Cultura y Deporte

Sidilab

La Revista de Física se publica a razón de cuatro números por volumen anual, por la Real Sociedad Española de Física

Depósito Legal: M-20734-1986

ISSN: 0213-862X

Real Sociedad Española de Física

Facultad de Ciencias Físicas-UCM

Plaza de las Ciencias, 1

28040 Madrid

<http://rsef.es>

Para temas relacionados con la Rdf:

revista.de.fisica@rsef.es

Tel.: 91 394 4359/50

Para enviar artículos o colaboraciones consultar la página web de la Real Sociedad Española de Física en el apartado de Normas de Publicación

ÍNDICE

Temas de Física

- 1 La antimateria, Beatriz Gato Rivera
- 7 Los orígenes de la revolución digital: la irrupción de las memorias de semiconductores, Ignacio Mártil
- 12 Un mundo de interacciones y cambios de fase, Joaquín Marro
- 17 La sátira científica en el siglo XVIII: Jonathan Swift y *Los Viajes de Gulliver*, David Barrado Navascués
- 22 Sobre el origen de G, Santiago Velasco

Notas de clase

- 29 Recuperando la Física en Secundaria a través del fútbol, Miguel Ángel Queiruga-Dios
- 33 Demostraciones de termodinámica con materiales simples: el frasco de Franklin vertical, José A. Manzanares, Beatriz Martínez y María Amparo Gilabert
- 38 Fuerza de rozamiento: no infringir la segunda ley de la termodinámica, J. Güémez
- 45 En memoria de Phil W. Anderson (1923-2020): un polifacético y excepcional científico, Pedro Miguel Echenique

52 Puntos de interés

58 Hemos leído que...

Reseñas de libros de interés

- 60 Marie Curie
- 61 Disfruta de tu universo, no tienes otra opción
- 62 Programmable Integrated Photonics

In memoriam

- 63 Artur Polls (1952-2020)

Noticias

- 64 Olimpiada Española de Física 2020, XXXI edición
- 66 Jesús Lancis, nuevo presidente de la Asociación RUVID
- 66 Jorge Mira, I Premio de Divulgación Científica de la Real Academia Galega de Ciencias y Xunta de Galicia
- 67 Gabriel Pinto Cañón, Premio COSCE a la Difusión de la Ciencia 2020
- 67 *Nature* reconoce a iPRONICS como empresa tecnológica que seguir a nivel mundial
- 68 CMD2020GEFES, éxito online