

En Química

La primera parte de este capítulo de efemérides químicas se centra en los elementos químicos descubiertos en años "tres". El lector puede imaginar que la tarea del descubrimiento no se realizó únicamente en el año citado, que suele estar asociado al momento en el que se publicó el reporte científico correspondiente, sino que la búsqueda se extendió durante los años previos. También hay que notar que en los casos más tempranos el aislamiento perfecto de un elemento, a partir de ensayos analíticos sobre sus minerales, no era posible debido a los limitados recursos experimentales del momento. Se obtenían así normalmente óxidos impuros del elemento químico que se bautizaban con nombres que quedaron para designar al elemento cuando la evidencia a favor de la existencia de un nuevo cuerpo químico resultó ser suficiente. Todo ello pudo comprobarse con posterioridad utilizando medios más finos de análisis, en particular la espectroscopía de "llama" introducida en 1860 por R. Bunsen y G. Kirchhoff: el espectro de un átomo es "*su huella dactilar*" (algún cursi diría hoy "*su ADN*"). Todas estas circunstancias pueden explicar algunas discrepancias en la datación de estos descubrimientos encontradas en diferentes fuentes. Otra lección interesante que se extrae de la búsqueda de los elementos es la del papel jugado por las ideas teóricas, que ayudaron ora a buscar algún elemento determinado, ora a sistematizar las propiedades atómicas en lo que hoy conocemos como la *Tabla Periódica*.

Como detalles que se verán debajo caben de ser mencionados los siguientes: a) las tempranas investigaciones químicas en Suecia con las *tierras raras*; b) una cierta predilección de los investigadores químicos por los nombres de raíz mitológica, en consonancia con los nombres de los descubrimientos de asteroides que tenían lugar casi a la vez; y c) las peripecias personales de los investigadores a través de sus yerros y aciertos.

I, John von Neumann, was born December 28, 1903, in Budapest, Hungary. I was first admitted to the United States January 28, 1930, on a non-quota immigration visa, issued to me by the United States Consul-General in Berlin in November 1929, because I had been "Privatdozent" (assistant professor) in the University of Berlin since December 1927, and I came to the United States in order to pursue the same profession, by invitation from Princeton University, Princeton, N.J.

I have been in the United States since January 28, 1930, first as lecturer, and after April 1930 as Professor of Mathematical Physics in Princeton University. Since April 1935 I have been, and am now, Professor of Mathematics in The Institute for Advanced Study, Princeton, N.J.

I made my "Declaration of Intention" (first paper) on December 21, 1931, at the United States District Court in Trenton, N.J.

Since my first entry (January 28, 1930) I have repeatedly made visits abroad, namely:

April 11 to 25, 1930
 June 1, 1930 to September 28, 1931
 February 1 to October 2, 1932
 February 2 to September 29, 1933
 May 5 to September 26, 1934

I have always returned with "Permits to reenter".

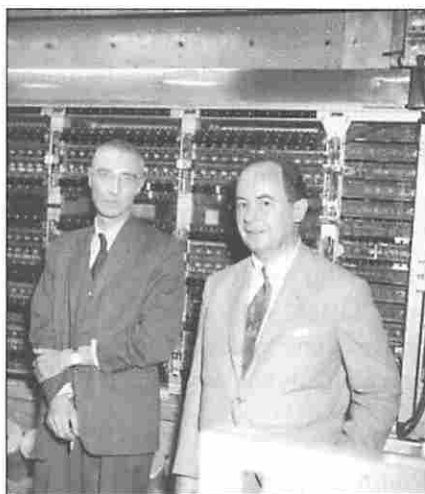
I am at present a citizen of Hungary. My permanent residence is 152 Library Place, Princeton, N.J.

October 15, 1934

Declaración de Neumann para residir en EE.UU.

las ciencias de la computación. Von Neumann dedicó una gran parte de los últimos años de su vida al desarrollo de la teoría de autómatas, campo en el que podía conjugar su gusto por la matemática pura y por la aplicada. Durante la Segunda Guerra Mundial, von Neumann sirvió como asesor de las fuerzas armadas norteamericanas, con valiosas contribuciones al desarrollo de la bomba de hidrógeno. Von Neumann murió de cáncer el 8 de febrero de 1957, en Washington.

Son innumerables los premios y cargos honoríficos que von Neumann recibió. En 1938 la Sociedad Matemática Americana le otorgó el Premio Bôcher por su trabajo sobre funciones casi periódicas y grupos; en 1955 el Presidente Eisenhower le nombró miembro de la Comisión de Energía Atómica, y en 1956 recibió el Premio Enrico Fermi. Le concedieron las medallas al mérito en



John von Neumann con J. Robert Oppenheimer en Princeton.

1947 y a la libertad en 1956. También en ese año recibió el premio conmemorativo Albert Einstein.

Francisco Javier Cirre Torres
 Dpto. de Matemáticas Fundamentales

Con respecto a las *tierras raras* *Lantánidas* reseñadas debe decirse que dada su proximidad química su separación resultaba difícil y tediosa, de tal modo que algunas de sus mezclas eran comunicadas como nuevos elementos. Se creía que estos elementos aparecían como trazas en minerales, de ahí el nombre de "raras". Sin embargo, sabemos que algunos de los lantánidos son moderadamente abundantes, por lo que el calificativo de "rara" es hoy más una reminiscencia histórica que una realidad.

En la segunda parte de estas efemérides se reseñan algunas de las contribuciones más relevantes habidas desde 1603 hasta 1933. Como indicación general para algunos de los pasajes que siguen puede ser interesante ver en el número 3 (2000) de esta revista, pp. 108-114, el artículo sobre *la ley de Proust*. Para una visión muy atractiva de los hechos y personajes que han ido configurando nuestro conocimiento químico de la naturaleza se aconseja al lector que consulte "Evolución Histórica de los Principios de la Química", por M. C. Izquierdo, F. Peral, M. A. Plaza y M. D. Troitíño (UNED, 2003).

La tercera parte está dedicada al centenario del fallecimiento de J. W. Gibbs, uno de los padres fundadores de las Termodinámicas Química y Estadística.

1. Elementos químicos

1783: *Tungsteno* (*Wolframio*, W [Z=74])

Este elemento químico fue descubierto por dos españoles, los hermanos Fausto y José de Elhúyar. Tal sorprendente hecho de descubridores españoles de elementos (sólo hay otro caso, A. de Ulloa descubrió el platino en 1748) tiene sus raíces en la circunstancia especial de que Fausto era uno de los discípulos aventajados del gran químico sueco T.O. Bergman. El tungsteno fue preparado calentando mena de este elemento con carbón vegetal. Se le conoce con

dos nombres que provienen de los términos "*tungsten*" (en sueco *pie-dra pesada*) y del alemán "*wolfram*".

El papel de Bergman en el descubrimiento y/o purificación de nuevos elementos químicos fue ciertamente importante: i) preparó níquel muy puro y aclaró que era algo diferenciado del arsénico (lo mismo dijo del cobalto); ii) otros dos discípulos suyos, J.G. Gahn y P.J. Hjelm, descubrieron respectivamente sendos nuevos elementos, el manganeso (1774) y el molibdeno (1781); y iii) intervino de forma indirecta en el descubrimiento del telurio por F.J.M. von Reichstein (1782).

1803: *Cerio*, *Rodio* y *Paladio*

Cerio Ce [Z=58]

Este elemento pertenece a las tierras raras del lantano y su descubrimiento fue compartido por el alemán M.H. Klaproth y por el equipo sueco J.J. Berzelius y W. Hisinger. Estos químicos buscando ytrio (ya descubierto por J. Gadolin en 1794) analizaron un mineral de Suecia y obtuvieron un óxido impuro de numerosas tierras raras. Klaproth lo denominó "terre ochroite", mientras que los suecos le denominaron "cerium" (el asteroide Ceres había sido descubierto recientemente).

El aislamiento del cerio metálico llevó, sin embargo, bastante tiempo. Lo intentaron entre otros, sin éxito, J. G. Gahn y C.G. Mosander. No fue sino hasta 1911 cuando A. Hirsch preparó una muestra casi pura de este elemento en Wisconsin (USA).

Rodio Rh [Z=45] y *Paladio* Pd [Z=46]

El descubridor de estos elementos fue el químico inglés W.H. Wollaston, el cuál participó en dos episodios significativos de distinto signo en la búsqueda de elementos. El primero, que resultó un fracaso, fue su error al analizar un mineral encontrado en Connecticut (USA) y no identificar al niobio, al que confundió con el tanta-

lio, recientemente descubierto por A.G. Ekerberg (1802). El segundo, su gran acierto, fueron los descubrimientos del rodio y del paladio como resultado de sus provechosos (económicamente hablando) estudios para preparar esponjas de platino.

Wollaston observó algunos comportamientos anómalos en el platino que utilizaba y procedió a disolverlo en agua regia (ClH+NO₃H, en la proporción 3:1 en volumen). Así consiguió disolver las impurezas presentes en ese metal precioso, las separó y obtuvo primero paladio y después rodio. La etimología de sus nombres es la siguiente. El paladio recibió este nombre en conmemoración del descubrimiento reciente del asteroide Pallas, mientras que el rodio lo recibió debido al color rosado de sus sales (del griego *rhodon*, rosa).

1843: *Erbio* Er [Z=68] y *Terbio* Tb [Z=65].

De nuevo otros dos elementos lantánidos presentes en minerales de Suecia, concretamente procedentes del pueblo sueco Ytterby que da así su nombre a ambos (también al ytrio). El descubridor fue C.G. Mosander, profesor de química y mineralogía en el Instituto Carolino y discípulo del prominente químico sueco J.J. Berzelius.

Tras sus estudios de algunos minerales de tierras raras que le llevaron a descubrir el lantano en 1839, Mosander se dedicó a investigar otros minerales. En particular centró su atención en la tierra rara denominada *yttria*, que ya había sido preparada con anterioridad por el finlandés Gadolin y el sueco Ekerberg. La idea de Mosander era que la *yttria* estaba compuesta por otras sustancias más simples. Empezó separando contaminantes como la *ceria* (óxido de cerio), la *lanthana* (óxido impuro del lantano), y lo que denominó *didymia* (una mezcla de óxidos de samario, europio, gadolinio, praseodimio y neodimio). En 1843 separó aún más la *yttria* purificada obteniendo tres tierras raras más: una incolora para la que retuvo

el nombre yttria (el ytrio ya mencionado y que fue obtenido con gran pureza entonces); una de tonalidad rosada a la que llamó *terbia* (el terbio); y una tercera amarilla a la que denominó *erbia* (el erbio). Pero claro, estos dos nuevos “elementos” (en realidad mezclas de óxidos) no estaban en su estado más puro y contenían nuevas sorpresas. Bastantes años después (entre 1886 y 1907) las tierras raras *terbia* y *erbia* todavía fueron analizadas con más detalle y mejores medios por otros químicos (J. C. Marignac, L. F. Nilsson, G. Urbain, etc.) y por purificación se aislaron con gran pureza el erbio y el terbio y, además, fueron surgiendo nuevos elementos como el holmio, escandio, disprosio, gadolinio, y otros.

1863: Indio In [Z=49]

Una vez que se introdujo la espectroscopía de llama (1860) en el análisis identificativo de elementos, muchos investigadores la adoptaron para sus propios trabajos. Entre ellos estaban los alemanes F. Reich y H.T. Richter que trabajaban en la Escuela de Minas de Friburgo. Estudiando un mineral de cinc con esta nueva técnica, Richter observó una línea de color índigo (añil) que no se correspondía con ninguna línea ya conocida (Reich carecía de la capacidad para distinguir colores). Al elemento asociado le llamaron indio.

El indio fue usado por el ruso D. I. Mendeleiev para validar su clasificación de los elementos algunos años después (1871), corrigiendo erróneos razonamientos químicos en boga por entonces. Existía la idea de que el indio era divalente, lo que le situaba en las ordenaciones de elementos usadas entre arsénico y selenio. Esto en la clasificación de Mendeleiev no era posible pues no existía tal hueco, por lo que asumió para el indio un carácter trivalente y lo posicionó entre cadmio y estaño por un lado, y entre aluminio y telurio por otro. Este carácter trivalente le permitió, entre otras cosas, inclu-

so obtener una muy buena aproximación para el peso atómico del indio. Así, al multiplicar por tres su equivalente químico conocido por mediciones electroquímicas ($3 \times$ equivalente = 115), enmendó así la pobre estimación “divalente” del peso atómico hecha por los descubridores de este elemento.

1923: Hafnio Hf [Z=72]

Para entender el descubrimiento de este elemento hay que considerar que hacia 1917 se creía que en el Universo había 92 elementos (el uranio era el último), y que de existir alguno más serían elementos radiactivos de muy corta vida y, por tanto, muy difíciles de detectar. En esa serie de 92 elementos había, sin embargo, siete huecos. Uno de ellos era el correspondiente al número atómico $Z=72$, del que se pensaba ya hacía tiempo que sería una tierra rara aún por descubrir. En este contexto, el francés Urbain ya había buscado hacia 1900 el elemento 72 en residuos de tierras raras, pero no llegó a ningún resultado concluyente. En esta búsqueda la hipótesis básica suponía que el elemento 72 debería ser trivalente.

Utilizando su nueva teoría cuántica *ad hoc*, el danés N. Bohr postuló que el elemento 72 tendría que ser tetravalente, y que, por lo tanto, no podría pertenecer a las tierras raras. En consecuencia, debería estar asociado al circonio. Bohr contactó con su colaborador húngaro G. von Hevesy sugiriéndole que buscara este nuevo elemento entre minerales de circonio. Hevesy y su ayudante D. Coster, utilizando Rayos X, lograron determinar la existencia del elemento 72 al que bautizaron hafnio, según el nombre latino de Copenhague.

2. Algunos hechos científicos destacables sucedidos en “años 3” desde el siglo XVII

– 1603: J.B. van Helmont inventa la palabra *gas* como algo diferenciado del “elemento” aire.

- 1643: E. Torricelli inventa el barómetro.
- 1663: C. Glaser publica su “*Tratado de la Química*” para que sirviera de manual a los ayudantes de boticario.
- 1723: G.D. Fahrenheit observa que la ebullición del agua varía con la presión.
- 1773: A. L. Lavoisier realiza sus experimentos sobre la combustión, y J. Priestle y C.W. Scheele aíslan el aire deflogistizado (oxígeno).
- 1783: A.L. Lavoisier publica sus “*Reflexiones sobre el Flogisto*” en las que expone una crítica demoledora de tal teoría. Este momento es considerado como el del nacimiento de la Química moderna.
- 1803: C.L. Berthollet publica su “*Ensayo de Estática Química*”.
- 1813: A.J. Fresnel obtiene las primeras espectrografías estelares y del Sol.
- 1823: M. Faraday efectúa la licuefacción del cloro gaseoso, del sulfuro de hidrógeno gaseoso, y de otros gases. M.E. Chevreul publica su tratado “*Investigación química sobre los cuerpos grasos de origen animal*”.
- 1833: M. Faraday realiza estudios de conductividad eléctrica de disoluciones, e introduce (junto con W. Whewell) la nomenclatura electroquímica que utilizamos hoy: ión, catión, anión, electrodo, electrolito, etc.
- 1843: J. P. Joule define el equivalente mecánico del calor.
- 1853: J. Thomsen y M. Berthelot realizan un estudio extensivo de la calorimetría en reacciones químicas. C. Gerhardt publica su “*Tratado de Química Orgánica*”.
- 1863: E. Solvay introduce su método de fabricación de sosa.
- 1873: J. W. Gibbs presenta sus dos primeros artículos sobre la Termodinámica.
- 1883: S. Arrhenius defiende su tesis doctoral en la que se realiza un estudio brillante de la conductividad de disoluciones diluidas de electrolitos y se propone una primera teoría de la ionización.

- 1893: Se inventa en Alemania la primera célula fotoeléctrica.
- 1903: H.F.W. Siedentopf y R. Zsigmondy presentan su ultramicroscopio, con el que se podían medir tamaños de partículas muy pequeñas, así como contarlas.
- 1913: J. Perrin publica su libro "Los Átomos". N. Bohr presenta su modelo atómico cuántico *ad hoc*. H. G. J. Moseley ordena los elementos químicos desde el calcio hasta el cinc y establece firmemente así la existencia del número atómico.
- 1923: G.N. Lewis publica "Valencia y estructura de átomos y moléculas", obra que representa la última revisión de las ideas precuánticas sobre la constitución de la materia. P. J. Debye y E. Hückel presentan su teoría de los electrolitos fuertes.
- 1933: L. Pauling propone, tras una serie de argumentos basados en datos cristalográficos y en la mecánica cuántica, que uniones de los gases nobles xenon (o kriptón) con el flúor eran posibles. Además predijo también la posibilidad de compuestos mixtos como los hexafluoruros de xenon y kriptón. Este tipo de compuestos no pudo ser sintetizado hasta la década de 1960.

Luis M. Sesé Sánchez
Dpto. de Ciencias
y Técnicas Fisicoquímicas

3. J. W. Gibbs y la Termodinámica Química, 100 años después

Este año se cumplen los cien años de la muerte de uno de los científicos que más han aportado a la consolidación de la Química como Ciencia cuantitativa, Josiah Willard Gibbs. En efecto, puede decirse que Gibbs es el padre de la Termodinámica Química, uno de los grandes pilares sobre los que se funda la Química Física. Aunque el nombre de Gibbs aparece asociado a varias contribuciones notables extendidas a lo largo de casi treinta años de carrera científica, resulta sorpren-

dente que, al mismo tiempo, el extenso trabajo monográfico que escribió entre 1876 y 1878: "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" constituya, contenga en sí mismo, la base de toda una rama de la Ciencia.

Josiah Willard Gibbs nació en New Haven, Connecticut, en 1839. Dicha ciudad es la sede de la Universidad de Yale, una de las más prestigiosas de la "Ivy League", y hoy en día centro de atracción para numerosos estudiantes de postgrado extranjeros (entre ellos, en su día, el autor de estas líneas y algún otro miembro de su propio Departamento). Gibbs nació en una ciudad de tanto arraigo universitario por proceder de una familia tradicionalmente insertada en la vida académica. Dos de sus antepasados habían sido Presidentes de las Universidades de Harvard y Princeton y su padre ocupaba una cátedra en Yale, siendo muy respetado en los campos de literatura clásica y sagrada.

Estos antecedentes, sin embargo, no permitían vaticinar la probable aparición de un genio científico. La Ciencia americana hasta ese momento sólo había contado con



Placa conmemorativa de la casa de Gibbs en el campus de Yale, New Haven. (Imagen tomada durante la estancia postdoctoral del Dr. Arturo Horta, actualmente Catedrático de la Facultad y Director del Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas.)

figuras de tamaño medio. El genio de Franklin el siglo anterior fue más bien de tipo autodidacta. Sin embargo, a mediados del siglo XIX hubo varias figuras interesantes procedentes de la vida académica, como Henry, uno de los fundadores del electromagnetismo. En cualquier caso, los Estados Unidos aún se consideraban un lugar remoto en los grandes centros europeos que acaparaban las investigaciones en ciencia básica.

Por otra parte, New Haven siempre ha sido una ciudad muy peculiar. Incluso hoy en día el céntrico y venerable campus de la Universidad de Yale coexiste con barrios muy empobrecidos con el tosco aspecto industrial de algunas ciudades del noroeste. Varias capas de inmigrantes con mayor o menor proyección política y económica se han asentado en la ciudad siendo un prestigioso hospital el único punto de conexión aparente con la Universidad que se le superpone. Como en la época de Gibbs, sin embargo, existe un cierto número de edificios antiguos en los que residen familias de tradición académica asentadas en el lugar desde hace siglos, lo que en Estados Unidos se considera un hecho francamente extraordinario. La apertura de esta especie de aristocracia local al estudiante extranjero puede permitirle imaginar el ambiente en el que transcurrió la vida de Gibbs, no tan alejado de los que por entonces se vivían en Oxford o Heidelberg. Entre todas las Universidades americanas, fue precisamente Yale la primera que abrió un Colegio de Estudios de Postgrado. Los estudios de Doctorado han terminado siendo la principal palanca del sistema científico americano y, sin duda, el punto principal de diferencia en la formación de investigadores con respecto a otros países, probablemente con gran repercusión incluso en el desarrollo económico general. No es extraño que el primer gran científico académico americano surgiese de este centro.

La formación de Gibbs es fundamentalmente matemática. Éste es otro hecho, sin duda, sorprendente. Como en los casos de Newton o Eins-

tein, la aportación de Gibbs es deductiva, con la diferencia de que está basada posiblemente en un número menor de hechos experimentales. Volviendo a su biografía, recibió el grado de Doctor en 1963, por un trabajo de tipo técnico. Inmediatamente después tuvo un nombramiento docente de Tutor, enseñando Latín dos años y Matemáticas y Ciencias uno más. A continuación viajó por Europa, permaneciendo en París, Berlín y Heidelberg. Allí tuvo ocasión de asistir a las clases de eminentes científicos de la época. A su regreso de Europa, y después de un periodo de inactividad de dos años, obtuvo la Cátedra de Física Matemática de Yale en 1871. Era un nombramiento, sin duda, de gran prestigio, pero en condiciones difícilmente aceptables en nuestros días puesto que tuvo un carácter puramente honorario durante los nueve años siguientes.

Sus dos primeras publicaciones científicas aparecen a los pocos años y están dedicadas al estudio gráfico de la Termodinámica. En la primera, propuso la utilización de gráficos temperatura-entropía para medir la eficiencia de los ciclos de Carnot, mientras que la segunda definía los diagramas volumen-presión-temperatura, conocidos posteriormente como "superficie termodinámica". En una simple nota al pie de esta publicación hizo observar que la condición de equilibrio termodinámico de un sistema químico a presión y temperatura constantes es que la función, hoy en día conocida como el potencial termodinámico o potencial químico, sea mínima.

La siguiente publicación sería la ya mencionada "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances". En ella, Gibbs describe el equilibrio de sistemas de mezclas de diferentes sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso en contacto físico y afectados por fenómenos como gravedad, ósmosis, catálisis, capilaridad o fuerzas electromotrices. Puede decirse que la Termodinámica Clásica es así generalizada para el estudio de todos los fenómenos fisico-químicos o, como también se ha

definido, reducida a su forma canónica, de forma semejante a como Hamilton o Lagrange hicieron con la Mecánica Clásica.

Para ello utilizó una elegante y simple construcción matemática, sistematizando la descripción de los diversos "trabajos externos" y reconociendo, en particular, la existencia de un trabajo químico. Si tratamos con un sistema (o una fase) cuya energía interna, entropía y volumen pueden suponerse apreciablemente proporcionales a su masa o (siguiendo la formulación más habitual hoy en día desde el punto de vista químico) al número de moles, a presión y temperatura constantes, podemos escribir:

$$\begin{aligned} (dE)_{T,p} &= n\delta e + e_o dn; \\ (dS)_{T,p} &= n\delta s + s_o dn; \\ (dV)_{T,p} &= n\delta v + v_o dn \end{aligned}$$

siendo δe , δs y δv , los cambios de estas magnitudes (por mol) debidos al calor y trabajo, que están relacionados entre sí de acuerdo a la ley de Clausius:

$$\delta e - T\delta s - p\delta v$$

Por ello, definiendo:

$$\mu = e_o - Ts_o + pv_o$$

se obtiene, finalmente:

$$dE = TdS - pdV + \mu dn$$

que puede ser generalizada a cuantas sustancias haya en la mezcla:

$$de = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dn_i$$

μ_i se define como el potencial químico de la sustancia i .

Si en lugar de la energía interna utilizamos otra función de estado definida como:

$$G = E - TS + pV$$

(que muchos textos denominan función de Gibbs) es inmediato comprobar que:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Puesto que μ_i puede obtenerse derivando la función de Gibbs con respecto al número de moles de i , manteniendo constantes p , T y el resto de las composiciones, el potencial químico puede definirse también como la función de Gibbs molar parcial.

Por tanto, G sólo se ve afectada por los cambios de composición a p y T constantes (al igual que lo hace E , si el sistema no intercambia calor ni efectúa ningún trabajo). Gibbs demostró que, de manera semejante a la energía, G debe alcanzar un mínimo cuando un sistema cerrado se encuentra el equilibrio en dichas condiciones. De igual manera, $dG = 0$ para todas las fases de un sistema en equilibrio, y:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

El potencial químico no resulta fácil de medir, ya que para hacerlo hay que recurrir casi siempre a técnicas indirectas. Las ecuaciones de Gibbs son, sin embargo, de gran importancia ya que describen cómo la composición de las distintas sustancias en cada fase debe acomodarse para cumplir la condición de equilibrio. En este sentido, puede interpretarse como la tendencia de la sustancia i a escapar de la fase.

La consecuencia inmediata de esta ecuación es conocer el número de variables independientes intensivas (esto es, no dependientes de la masa), o número de *libertades*, l , que puede existir en un sistema arbitrario compuesto por un número dado de fases, f , y sustancias, o *componentes*. En efecto, el número de variables intensivas total que manejamos en el sistema es igual al número de potenciales químicos (o número de componentes, c) más dos para completar la descripción termodinámica (por ejemplo la presión y la temperatura, que en el caso general no están fijadas). Estas variables se encuentran ligadas por

una ecuación de equilibrio para cada fase, por lo que podemos escribir $l = (c + 2) - f$. De esta manera tan sencilla se enuncia la denominada *regla de las fases*, que es de una importancia extraordinaria para entender equilibrios complejos, pudiéndose decir sin exageración que constituye una especie de "piedra de Rosetta" para la interpretación del comportamiento de estos equilibrios. Incluso con la descripción tan somera que damos aquí, es posible intuir como una utilización adecuada de las técnicas matemáticas ha llevado a una deducción general de extraordinaria importancia en campos como la siderurgia, extracción de materias primas, etc.

Gibbs aplicó inmediatamente su formulación al cálculo de los potenciales en los casos límites de equilibrio químico entre gases ideales y también de disoluciones diluidas. El concepto de constante de equilibrio químico, que había sido establecido anteriormente a través de consideraciones cinéticas, pudo ser así enmarcado dentro de la Termodinámica, sistematizándose su variación con la temperatura. En poco tiempo fue fácil describir otros fenómenos de equilibrio. Así, la presión osmótica puede cuantificarse simplemente a partir de las expresiones anteriores como la presión que tiende a equilibrar la presencia de un soluto en una fase separada del disolvente puro a través de una membrana semipermeable que sólo permite el paso de este último. En 1897, Gibbs publicó un trabajo en la revista *Nature* en el que describió la presión osmótica de un soluto no volátil en condiciones diluidas. Como en muchos otros casos, este resultado cuantitativo procede directamente de su teoría general. Una consecuencia de gran importancia para sistemas biológicos fue descrita posteriormente por Donan, quien estudió la influencia que tiene en las composiciones de iones procedentes de un electrolito en dos fases separadas por una membrana semipermeable la presencia de otro electrolito con un ión común. Gibbs también abordó la descripción de

los equilibrios electroquímicos, que pueden entenderse satisfactoriamente mediante el uso de los mismos conceptos.

Una parte extensa del trabajo de Gibbs sobre mezclas heterogéneas se dedicó al estudio de lo que él llamó "superficies de discontinuidad", estableciendo los conceptos básicos que rigen la Termodinámica de interfaces. Gibbs definió los términos de densidad superficial de energía, entropía y composición de las distintas sustancias en equilibrio en una superficie, como magnitudes de exceso, en relación con los valores que tendrían si las composiciones fueran idénticas a las de la fase homogénea que separa. Con estas definiciones, obtuvo la denominada "ecuación de Gibbs de superficies" que relaciona estas magnitudes superficiales de exceso con la tensión superficial.

Gibbs se interesó de forma especial por el desarrollo de la Mecánica Estadística, que iba a significar el último paso en la comprensión de los fenómenos de equilibrio. En 1902, publicó un tratado sobre esta materia, en el que partiendo de unas bases teóricas mínimas (en aquel momento el detalle del comportamiento de las partículas microscópicas era totalmente desconocido) llegó a resultados de gran generalidad. Unos años antes, Maxwell había deducido la ley de distribución de velocidades y Boltzmann había obtenido la distribución del número de partículas de un sistema en función de su energía. Gibbs definió, de manera semejante, la probabilidad de un microestado entre un conjunto de estados macroscópicos posibles. Por tanto, la visión de Gibbs enlaza directamente con los conceptos de fluctuaciones e incluso estados críticos. El planteamiento de Gibbs se basó fundamentalmente en la Termodinámica. Casi simultáneamente, Einstein llegó a las mismas conclusiones partiendo de los principios básicos de la Mecánica.

Existen versiones algo contradictorias sobre el reconocimiento del trabajo de Gibbs por los científicos

de su época. En este sentido, conviene recordar las consideraciones en las que hemos ido insistiendo sobre la consideración "periférica" que entonces tenía la ciencia americana. La pieza clave del trabajo de Gibbs, esto es, la mencionada publicación "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" apareció en la revista "Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences" de escasa difusión en Europa. Cabe conjeturar que, de haber sido difundido de forma más eficaz se hubiesen ganado bastantes años en la sistematización de una buena parte de la Química Física. Además, el estilo en esta publicación no permitiría una fácil lectura sino que más bien era tenso y seco. Cabe decir que, en un trabajo básico para el desarrollo de la Química, apenas se menciona media docena de sustancias, mientras que aparecen alrededor de setecientas fórmulas matemáticas que se extienden sobre unas trescientas páginas. A pesar de todas estas dificultades, la importancia de la obra de Gibbs fue reconocida pronto. La traducción del artículo al alemán la realizó Ostwald, uno de los científicos que formalmente fundaron la Química Física, mientras Le Chatelier publicó la correspondiente traducción francesa. Tan pronto como en 1881, Gibbs recibió la medalla Rumford de la Academia Americana de las Artes y Ciencias y en 1901 recibió la más alta distinción de la Royal Society inglesa. Sin embargo, sí que puede afirmarse que la trascendencia de la formulación de Gibbs fue llegando muy lentamente a la generalidad de la comunidad científica. Aún en la conmemoración del cincuentenario de la aparición de su más importante artículo no participó ningún científico americano de renombre. Bastantes años antes, lord Kelvin había pronosticado que en el año 2000 la Universidad de Yale sería principalmente conocida por haber tenido a Gibbs, predicción que, al menos desde el punto de vista científico, ha resultado bastante cierta.

Finalizaremos esta reseña con algunos apuntes sobre la personali-

dad de Gibbs. Ésta tenía muy poco que ver con la de los grandes nombres científicos de hoy en día, que en buena parte son conocidos a través de su manejo de los medios de comunicación. Por entonces, la regla más común era una cierta excentricidad que, en el caso de Gibbs se manifestaba un punto de retraimiento. Su labor docente se limitaba a cursos de postgrado en Física y Matemáticas. Él mismo confesaba que sólo había podido tener a lo largo de su carrera media docena de estudiantes

con la preparación y el interés suficientes para seguir sus clases. Únicamente dirigió la Tesis a un alumno y cabe imaginar que pasó su vida apaciblemente en el campus de New Haven en el que vivía con la familia de su hermana. Dos edificios de dicho campus tuvieron especial significado en su vida, el del Departamento de Física (Sloan Physics Laboratory) y un colegio (Hopkins Grammar School) donde fue primero estudiante y luego activo miembro de su Consejo. Gibbs murió de

forma bastante inesperada en 1903. Algunos comentarios apuntaron que la principal causa de su muerte fue el esfuerzo extraordinario que llevó a cabo para escribir su tratado de Mecánica Estadística, pero cabe pensar que estas conjeturas son tan sólo una más de las pequeñas leyendas que han surgido alrededor de tan significativo, aunque algo nebuloso, personaje.

Juan José Freire Gómez
Dpto. de Ciencias
y Técnicas Fisicoquímicas

LAS MUJERES Y LA CIENCIA

Pretendemos desde este apartado informar de algunas novedades relacionadas con las mujeres y la Ciencia, que puedan ser de interés general para nuestra comunidad universitaria. A continuación indicamos algunas de ellas.

En primer lugar, saludamos la creación del Instituto Universitario de Investigación de la UNED, constituido por Centros de Investigación, entre los cuales se encuentra el Centro de Estudios de Género, cuya Directora es la Dra. Marisa García de Cortázar, profesora de la Facultad de Ciencias Políticas y Sociología.

Una de las líneas de investigación que pretende desarrollar este Centro es "género, ciencia y tecnología". Se propone, además, llevar a cabo las siguientes actividades docentes:

1. Desarrollar programas de acción para la igualdad de oportunidades entre hombres y mujeres de la comunidad universitaria de la UNED.

2. Promocionar el estudio y la investigación de género así como la formación de expertos y especialistas mediante docencia e investigación en el tercer ciclo.

3. Promover y participar en proyectos de investigación y difusión de propuestas de acción que tengan por finalidad:

– Impulsar el estudio de los orígenes, trayectorias y consecuencias del avance de la igualdad de oportu-

nidades entre hombres y mujeres desde el punto de vista de la historia, la filosofía, la economía, la sociología, la política, el derecho, la ciencia y la tecnología.

– Impulsar la igualdad de oportunidades entre hombres y mujeres en el ámbito de una economía en transformación, especialmente en el campo de la educación, la formación profesional y el mercado de trabajo.

– Favorecer una conciliación entre la vida profesional y familiar, tanto de los hombres como de las mujeres.

– Fomentar la participación equilibrada de mujeres y hombres en la toma de decisiones a todos los niveles.

4. Promocionar el estudio, publicación y difusión de la información contenida en bancos de datos europeos sobre la igualdad de género.

5. Establecer un protocolo de indicadores para conocer la situación existente respecto a la igualdad de oportunidades en la comunidad universitaria.

Entre sus miembros se encuentran tres profesoras de la Facultad de Ciencias: las Dras. Rosa Claramunt e Isabel Portela, de la Sección de Químicas, y yo misma, de la Sección de Físicas.

Por otra parte, en noviembre del año pasado salió publicada la 1.^a edición de *Las mujeres en las ciencias*

experimentales, Cuaderno de la UNED (n.º de Ref.: 35228CU01A01), del que son autoras Rosa M.^a Claramunt Vallespí, Isabel Portela Peñas y Teresa Claramunt Vallespí. Este texto corresponde al curso de Educación Permanente del mismo nombre, que se viene impartiendo en la UNED dentro del Programa de Formación del Profesorado desde el curso 2000-01. Tanto el libro como el curso recopila la historia de mujeres científicas con el propósito de poner en evidencia el valor de sus aportaciones al mundo de las ciencias experimentales, aportaciones muchas veces silenciadas o infravaloradas y casi siempre discriminadas. El curso está dirigido a profesores de enseñanzas secundarias con el objetivo de cubrir el vacío existente en su formación inicial, debido al desconocimiento generalizado tanto de la existencia de dichas mujeres como de sus aportaciones y logros. Se pretende con ello transmitir una imagen de la ciencia más completa e igualitaria de la que tradicionalmente se ha venido transmitido.

El libro consta de los doce temas siguientes:

Tema 1. Reflexiones sobre género y ciencia.

Tema 2. Las pioneras.

Tema 3. Inventoras.

Tema 4. Astrónomas y matemáticas.