

VELOCIDADES MOLECULARES EN SISTEMAS GASEOSOS MACROSCÓPICOS: Aclaración de errores y discusión de equívocos y ambigüedades advertidos en los libros de texto.

PÉREZ-BUSTAMANTE DE MONASTERIO, J.A.

HIDALGO DE CISNEROS, J.L.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.

SUMMARY

A considerable number of well-known textbooks written in different languages have been examined in connection with the treatment of the molecular velocities. A surprisingly high number of inconsistencies have been disclosed relating to erroneous concepts, incorrect denominations and notation problems. Suggestions are put forward to circumvent such inconsistencies unequivocally.

1. INTRODUCCIÓN

Nuestra ya larga experiencia en la enseñanza de la asignatura «Química General» a los alumnos de primer curso de la Licenciatura en Ciencias Químicas nos ha demostrado fehacientemente que existe un generalizado confucionismo, tradicionalmente «hereditario», en los numerosos textos —nacionales y extranjeros— en relación con el concepto, expresión y notación de los diversos tipos de velocidades moleculares en sistemas gaseosos. Dicho confucionismo, tanto conceptual, como semántico, de notación y de definición puede plantear numerosas dudas y crear indudables problemas al estudiante motivado, que tenga la recomendable costumbre de consultar varios libros de texto para la preparación de sus lecciones y temas.

Creemos que resulta absolutamente imprescindible prestar la debida atención a tan importante cuestión, con el fin de aclarar debidamente la diferencia entre lo que se dice, lo que se escribe y lo que se quiere decir al respecto, cuando intentamos explicar, o aprender, el tema de las *velocidades moleculares* al tratar el tema de la teoría cinética de Maxwell-Boltzmann, fundamental para la debida comprensión de tantos y tantos aspectos fundamentales de la Física y de la Química, y que sirve de puente de unión entre la mecánica newtoniana tradicional y la moderna teoría cuántica, imprescindible para entrar en el estudio de la estructura de la materia y en la comprensión de la atomística.

De modo tan sorprendente, como inexplicable, la caótica anarquía en que se halla el tratamiento de esta cues-

tion, según se infiere del estudio comparativo del gran número de textos consultados —todos ellos muy populares y de uso generalizado— no parece haber merecido aún el debido análisis y el correspondiente comentario crítico.

Con el fin de intentar obviar tales deficiencias, hemos considerado oportuno examinar con el debido detenimiento el tema en cuestión, según aparece tratado en varias docenas de textos, unos muy recientes y otros más antiguos, publicados en lenguas española, francesa, inglesa, alemana y rusa, de cuyo análisis resulta obvia la aludida situación de incoherencia, confucionismo, ambigüedad e incongruencia en que se halla el tema objeto del presente artículo, que constituye un auténtico galimatías, según se desprende de lo que sigue. Finalmente, con el fin de obtener una visión suficientemente panorámica de la cuestión, hemos examinado, indistintamente, textos de Física General, Química General, Química Física, Termodinámica y Cinética.

2. VELOCIDADES MOLECULARES

Antes de entrar en materia, comenzaremos por revisar y formular diversos conceptos fundamentales, considerando un sistema gaseoso constituido por un número total N de partículas, suficientemente elevado como para poder ser objeto de tratamiento estadístico.

1. Velocidad media y «velocidad media cuadrática»

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + \dots + u_n}{N} = \frac{\sum u_i}{N} = \sqrt{\bar{u}^2}$$

siendo \bar{u} = velocidad media y $\sqrt{\bar{u}^2}$ = «velocidad media cuadrática».

2. «Velocidad cuadrática media»

$$\bar{u}^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}{N} = \frac{\sum u_i^2}{N} =$$

«velocidad cuadrática media».

El primer problema que se plantea lo constituye la denominación y diferenciación de notaciones de los dos tipos de «velocidades cuadráticas», consideradas, que —evidentemente— no son iguales.

$$\bar{u}^2 \neq \bar{u}^2$$

El segundo problema que se plantea es más sutil y escurridizo, pues está relacionado con la denominación a asignar al resultado de extraer la raíz cuadrada de las dos magnitudes cuadráticas consideradas, \bar{u}^2 y \bar{u}^2 , con el fin de diferenciarlas inequívocamente.

3. Raíz de las «velocidades cuadráticas»

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\left(\frac{\sum u_i}{N}\right)^2} = \frac{\sum u_i}{N} = \bar{u} =$$

velocidad media (en algunos textos se la designa equivocadamente como velocidad «molecular»)

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{\sum u_i^2}{N}}$$

$\neq u$ (velocidad media)
 = ? (problemas de notación y de denominación)

Precisamente, el problema que plantea la notación y denominación de $\sqrt{\bar{u}^2}$ constituye la fuente más genuina responsable de los numerosos errores y confusionismos advertidos en la bibliografía.

3. DISCUSIÓN DE INCONSISTENCIAS Y ERRORES

Iniciaremos el análisis y discusión de las inconsistencias y errores generalizados advertidos agrupando adecuadamente las anomalías más características advertidas en las fuentes bibliográficas consideradas.

1. Confusionismo entre u y $\sqrt{u^2}$

Este tipo de confusionismo aparece raramente, advirtiéndose únicamente en unos pocos de los textos examinados, en los que no se diferencian adecuadamente los distintos tipos de velocidades moleculares a tener en cuenta en el tratamiento de la teoría cinética (p.e.: Eggert, pp. 51-53; Schulze, p. 36, parte I; Sears, 1967, p. 477; Masterton et al., p. 166; Nikolaev-Tulygov, pp. 213-14).

Algunos textos incurren incluso en la simplificación de no considerar más que una sola «velocidad molecular» («Schulze, p. 36, parte I; Sears, P. 477»), lo que no deja de resultar sorprendente considerando el nivel general del texto.

2. Confusionismo conceptual en relación con el significado de lo que es una magnitud cuadrática

De modo tan generalizado, como sorprendente, existe un gran número de textos en los que la expresión

$\sqrt{u^2}$ es denominada «velocidad cuadrática media» haciendo caso omiso de la implicación que impone la presencia del signo radical (p.e.: Nikolaev-Tulygov, pp. 213-214; Barrow, I pp. 34-43; Svitkov, pp. 99-105-109; Vinagre-Vázquez, p. 105; Babor-Ibarz, p. 61; Dickerson et al., p. 76; Pauling, p. 299; Laidler, p. 197; Cabrera, p. 384; Bares et al., p. 49; Gray-Haight, pp. 2-23; Sears, 1959, p. 198; Enciclopedia CIESA, Vol. 7, p. 176; Claver, p. 38; Babor-Thiessen, pp. 8-9; Bol'dyrev, pp. 21-22; Butler-Grosser, p. 28).

Especialmente grave y desorientador para el lector resultan las notas a pie de página que incluyen algunos celebrados textos (p.e.: Dickerson et al., p. 76; Enciclopedia CIESA, p. 176, Vol. 7; Claver, p. 38) en las que se «aclara» que «el valor cuadrático medio de una cantidad es la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de la misma».

Incluso, en otros textos, además de confundir la comentada expresión cuadrática con su raíz, la desorientación creada es aún mayor, como consecuencia del empleo de notaciones y denominaciones desafortunadas y confusas para el término $\sqrt{u^2}$: Así, en unos libros (p.e.: Vinagre-Vázquez, p. 105; Bares et al., p. 49) se emplea para tal raíz la notación u , que corresponde a la velocidad media. En otros textos aparecen notaciones tan inconvenientes para dicha raíz como v (Enciclopedia CIESA, p. 176, Vol. 17), c (Claver, p. 38), aumentando así el confusionismo.

Anecdóticamente, en un texto que incurre en el expresado confusiónismo (Barrow, pp. 34-43) «cuadrático-radical», advierte el autor —no sin cierto candor— en relación con la «velocidad cuadrática media», que se trata de una magnitud «incómoda».

3. Problemas conceptuales de tipo dimensional

Abundan los textos (Babor-Thiessen, pp. 8-9; Bol'dyrev, pp. 21-22; Díaz Peñaróig Muntaner, pp. 662-663, Vol. II; Alonso-Finn, p. 468; Longo, p. 117; Goldberg-Dillard, p. 349; Uson p. 99; Morcillo, p. 48; Glasstone, p. 232) en los que se denomina a \bar{u}^2 , de modo aparentemente correcto, como «velocidad cuadrática media». Conviene dejar bien clara la inconveniencia que supone —por incongruente— el empleo generalizado del calificativo «cuadrático» en el contexto de una velocidad, totalmente carente de sentido desde un punto de vista puramente dimensional. En efecto, el valor numérico de una velocidad es elevable al cuadrado, pero la expresión cuadrática resultante, así como dicho valor numérico cuadrático, ya no corresponden a una velocidad, cuyas dimensiones son LT^{-1} y no L^2T^{-2} . Afortunadamente, en algunos textos (p.e.: Laidler, p. 197; Longo, p. 117; Goldberg-Dillard, p. 349; Moore, pp. 205-207; Palacios, p. 266), tal inconsistencia es obviada hablando en términos tales como «cuadrado medio de la velocidad», «media de los cuadrados de las velocidades», «promedio de la velocidad al cuadrado», «velocidad cuadrado medio», etc., evitando así incurrir en el referido error conceptual y metrológico de «velocidad cuadrática media».

En resumen, debe quedar bien claro que los términos \bar{u}^2 y \bar{u}^2 son cuadráticos (sin entrecomillados, esta vez) pero ninguno de ellos representa una velocidad, por las razones dimensionales antes apuntadas.

Finalmente, otra inconsistencia ocasionalmente advertida en algunos libros (p.e.: Babor-Thiessen, pp. 8-9; Bol'dyrev, pp. 21-22) incurre en la triple incongruencia de denominar indistintamente como «velocidad cuadrática media», en la misma página, tanto a \bar{u}^2 , como a $\sqrt{\bar{u}^2}$, lo que excluye todo comentario.

Aparte del concepto dimensional, antes aludido, debe tenerse bien presente que el término cuadrático implica algo elevado a la segunda potencia —incógnita, o variable— «y no otra potencia», según explicita el diccionario OXFORD, es decir, «algo de segundo grado», relativo al cuadrado, según define nuestro diccionario de la Lengua, lo que invalida cualquier pretensión de denominación de «cuadrática» a cualquier magnitud elevada al cuadrado que se halle afectada por el signo radical.

4. Concepto correcto con expresión terminológica y/o notación más o menos problemática

Existe, igualmente, otro grupo numeroso de textos, que interpretan adecuadamente el concepto de velocidad

implicado por el término $\sqrt{\bar{u}^2}$, si bien contienen inconsistencias generalizadas en la denominación y/o notación del mismo. Así, en un texto (Eastman, p. 80), se emplea la denominación de «velocidad promedio», además de la inconveniente notación u .

En la bibliografía anglosajona (p.e.: Longo, p. 117; Williams-Williams, p. 21; Kitaigorodsky, p. 194; Adamson, p. 28; Slabaugh-Parsons, p. 152; Gibson, p. 202) se emplea de modo generalizado la equivalencia $\sqrt{\bar{u}^2} = u_{rms}$ ($rms = \text{«root mean square»}$), que podemos traducir como «raíz del cuadrado medio». Dicha notación y denominación, castellanizadas, ya aparecen en un texto bien conocido (Dickerson et al., p. 76), como u_{rcm} , en su versión española.

Consideramos bastante afortunada y recomendable tal notación, ya que:

- a) se corresponde adecuadamente con la implicación del término radical $\sqrt{\bar{u}^2}$
- b) evita cualquier equívoco con respecto a \bar{u} (velocidad media)

El único inconveniente que le vemos a las notaciones u_{rms} y u_{rcm} radica en la indeseable pérdida de la noción de magnitud estadística media, como consecuencia de la supresión del trazo superior correspondiente. En nuestra opinión, tal inconveniente quedaría fácil y satisfactoriamente solventado mediante el empleo de las notaciones alternativas \bar{u}_{rms} , o \bar{u}_{rcm} , que no hemos hallado en ninguno de los textos examinados.

Para la velocidad en cuestión se han propuesto también diversas notaciones, absolutamente desaconsejables y equívocas, tales como: $v_{rvc} = \sqrt{(v)_m^2}$ (Tipler, p. 480); $C = \sqrt{C^2}$ (Castelfranchi, p. 10); $c_{rvc} = \sqrt{c^2}$ (Mahan, p. 54); $u = \sqrt{u^2}$ (Claver, p. 38); $C = \sqrt{(\bar{c}^2)}$ (Moore, pp. 205-207), etc.

Existen, incluso, textos acreditados que omiten por completo una notación específica para dicha velocidad, recurriendo simplemente al empleo de expresiones radicales diversas, tales como: $\sqrt{\bar{w}^2}$ (Ulich, pp. 19-22); $\sqrt{\bar{C}^2}$ (Díaz Peña, Roig Muntaner, pp. 662-663; $\sqrt{\bar{s}^2}$ (Russell, p. 96); $\sqrt{\bar{c}^2}$ (Palacios, pp. 280-281), asociadas con denominaciones poco adecuadas, o ambiguas, como «raíz cuadrada media de la velocidad», «raíz cuadrada de la velocidad media», o «velocidad media cuadrática».

Por último, para ilustrar adicionalmente el confusiónismo existente sobre todo lo hasta aquí expuesto, parece oportuno pasar a reproducir un ejemplo típico de confusiones y contradicciones advertidas en textos, que gozan, o han gozado, de general aceptación.

Así, en uno de ellos (Laidler, p. 197) puede leerse: «... por tanto, la media de los cuadrados de las velocidades \bar{c}^2 ...»; la velocidad cuadrática media $(\bar{c}^2)^{1/2}$ y, por tanto, la velocidad media \bar{c} ...».

Para concluir estas ya largas consideraciones pasaremos ahora a analizar qué denominaciones pueden resultar más apropiadas para referirnos a la velocidad u_{rms} , diferenciándola inequívocamente de la velocidad media, \bar{u} , una vez descalificado el empleo de cualquier expresión adjetivada como «cuadrática» y considerando que resulta poco práctico y farragoso utilizar expresiones del tipo «velocidad raíz del cuadrado medio», o similares al referirnos a u_{rms} . En la bibliografía examinada solamente hemos podido encontrar tres denominaciones específicas para denominar a tal magnitud, que nos parecen aceptables, concretamente:

- a) «velocidad eficaz» (Moore, pp. 205-207)
- b) «velocidad promedio» (Slabaugh-Parsons, p. 152)
- c) «velocidad térmica» (Svitkov, pp. 99, 105, 109)

La adopción generalizada de una de estas tres denominaciones eliminaría automáticamente la posibilidad de cualquier equívoco al referirnos verbalmente a los tres tipos de *velocidades moleculares*, que presentan especial interés en el tratamiento cinético-molecular de los gases ideales.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Por todo lo expuesto, parece oportuno resumir la cuestión tratada en la siguiente forma:

1. En los diagramas típicos de distribución estadística de velocidades de las partículas en sistemas macroscópicos gaseosos, de tipo campaniforme, correspondientes a los modelos de Maxwell-Boltzmann, aparecen tres

tipos de velocidades moleculares de especial significación (fig. 1), cuyos nombres, expresiones e interrelaciones son los siguientes:

*velocidad *más probable* $u_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

*velocidad *media* $\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{M}} = 0,9208 u_{rms}$

*velocidad *eficaz*, o velocidad *térmica*

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1,086 \bar{u}$$

(Alternativamente, en castellano, aconsejamos el empleo de la notación \bar{u}_{rcm} para \bar{u}_{rms}).

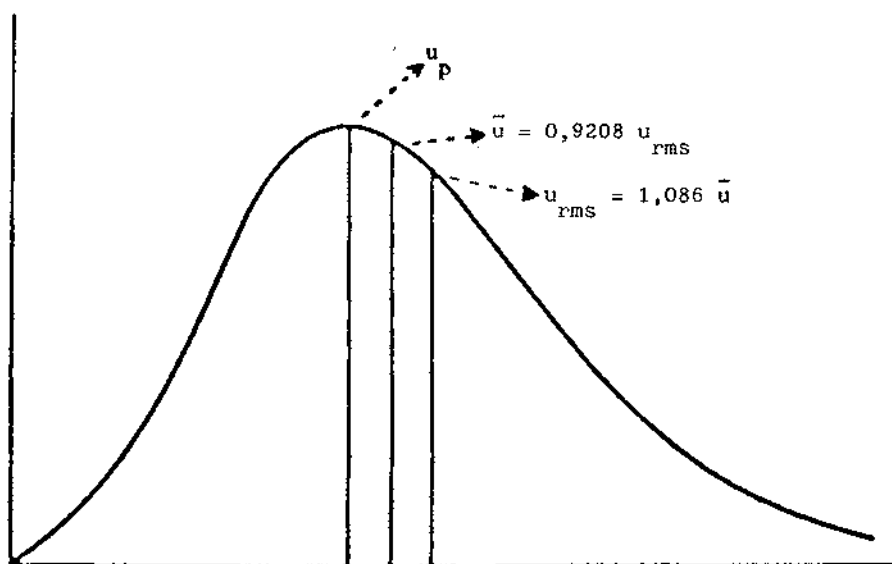
De esta forma se obtiene un cuadro final congruente entre conceptos, denominaciones, notaciones, dimensiones físicas e interrelaciones para los diversos tipos de velocidades moleculares, que deben quedar inequívocamente establecidas en cualquier libro de texto, tanto de Enseñanza Media, como universitario.

2. Entendemos que lo más aconsejable sería desterrar, de una vez por todas, el equívoco, desafortunado e incorrecto término de velocidades «cuadráticas», de cualquier tipo.

3. El tema considerado entendemos que presenta especial interés metodológico y pedagógico, pudiendo constituir un excelente ejemplo a discutir con detenimiento en seminarios de Física y Químicas, tanto en centros de Enseñanza Media, como universitarios, habida cuenta de la gran riqueza conceptual y terminológica que el tema presenta.

figura 1

Tipos de velocidades moleculares de los gases ideales en un diagrama de distribución de Maxwell-Boltzmann.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W., 1969. *Understanding physical chemistry*. (W.A. Benjamin Inc.).
- ALONSO, M. y FINN, E., 1976. *Física III*. (Fondo Educativo Interamericano).
- BABOR, J.A. y IBARZ, J., 1965. *Química general moderna*. (Ed. Marín: Barcelona).
- BARES, J., CERNY, C., FRIED, V. y PICK, J., 1986. *Co-lección de problemas de química física*. (Ed. Herder: Barcelona).
- BARROW, G.M., 1972. *Química Física I*. (Ed. Reverté: Barcelona).
- BOL'DYREV, A.I., 1983. *Fizicheskaya i kolloidnaya Khimiya*. (Escuela Superior: Moscú).
- BUTLER, I.S. y GROSSER, A.E., 1976. *Problemas de Química*. (Ed. Reverté: Barcelona).
- CABRERA y FELIPE, 1949. *Física teórica. I. Mecánica y termodinámica*. (Zaragoza).
- CASTELFRANCHI, C., 1945. *Física moderna*. (Ed. Gustavo Gili: Barcelona).
- CLAVER SALAS, M., 1946. *Termotecnia*. (Ed. Dossat: Barcelona).
- DÍAZ PEÑA, M. y ROIG MUNTANER, A., 1975. *Química Física. I*. (Ed. Alhambra, Madrid).
- DICCIONARIO DE LA LENGUA ESPAÑOLA, 1984. (Real Academia Española de la Lengua, vigésima edición).
- DICKERSON, R.E., GRAY, H.B. y HAIGHT, G.P., 1976. *Principios de química*. (Ed. Reverté: Barcelona).
- EASTMAN, R.H., 1969. *General chemistry: Experiment and theory*. (Holt, Rinehart and Winston Inc.).
- EGGERT, J., 1930. *Tratado de química física*. (Ed. Labor: Barcelona).
- ENCICLOPEDIA TEMÁTICA CIESA. Vol. 7. (Barcelona).
- GIBSON, G.W., 1975. *Mastering chemistry*. (W.B. Saunders Co.).
- GLASSTONE, S., 1966. *Tratado de química física*. (Ed. Aguilar: Madrid).
- GOLDBERG, D.E., DILLARD, C.R., 1974. *College Chemistry*. (Mac-Millan-Collier).
- GRAY, H.P. y HAIGHT, G.P., 1969. *Principios básicos de química*. (Ed. Reverté: Barcelona).
- KITAIGORODSKY, A., 1963. *Introduction to physics*. (Mir: Moscú).
- LAIDLER, K.J., 1974. *Fundamentos de química*. (Ed. Paraninfo: Madrid).
- LONGO, F.R., 1974. *Química general*. (McGraw-Hill: Madrid).
- MAHAN, B.H., 1977. *Química. Curso universitario*. (Fondo Educativo Interamericano, S.A.).
- MASTERTON, W.L., SLOWINSKI, E.J. y STANITSKI, C.L., 1987. *Química general superior*. (Interamericana-McGraw-Hill).
- MOORE, J.W., 1961. *Chimie Physique*. (Dunod: París).
- MORCILLO, J., 1977. *Temas básicos de química*. (Ed. Alhambra: Madrid).
- NIKOLAEV, L.A. y TULYPOV, V.A., 1967. *Fizicheskaya Khimiya*. (Escuela Superior: Moscú).
- PALACIOS, J., 1958. *Termodinámica y mecánica estadística*. (Ed. Espasa Calpe: Madrid).
- PAULING, L., 1967. *Química general*. (Ed. Aguilar: Madrid).
- RUSSELL, J.B., 1985. *Química general*. (McGraw-Hill: Madrid).
- SCHULZE, W., 1949. *Physikalische und allgemeine Chemie*. (Walter de Gruyter & Co: Berlín).
- SEARS, F.W., 1959. *Termodinámica*. (Ed. Reverté: Barcelona).
- SEARS, F.W., 1967. *Fundamentos de física. I. Mecánica, calor y sonido*. (Ed. Aguilar: Madrid).
- SLABAUGH, W.H., y PARSONS, T.D., 1976. *General chemistry*. (John Wiley & Sons, Inc.).
- SVITKOV, L.P., 1971. *Termodinamika i molekulyarnaya Fizika*. (Educación: Moscú).
- THE OXFORD UNIVERSAL ILLUSTRATED DICTIONARY, 1970. (Clarendon Press: Oxford).
- TIPLER, P.A., 1978. *Física*. (Ed. Reverté: Barcelona).
- ULICH, H. y JOST, W., 1954. *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*. (Verlag Dietrich Steinkopf: Darmstadt).
- USON, R., 1970. *Química universitaria básica*. (Ed. Alhambra: Madrid).
- VINAGRE JARA, F. y VÁZQUEZ DE MIGUEL, I.M., 1984. *Fundamentos y problemas de química*. (Universidad de Extremadura).
- WILLIAMS, V.R. y WILLIAMS, H.B., 1973. *Basic physical chemistry for the life sciences*. (W.H. Freeman & Co.: San Francisco).