

MÁSTER INTERNACIONAL
"APROVECHAMIENTO SOSTENIBLE
DE LOS RECURSOS MINERALES"

MÓDULO RECURSOS MINERALES
SERIE INTRODUCTORIA

Termodinámica aplicada a los Recursos Minerales

R-4.1



POLITÉCNICA



Javier García Torrent
José M^a Montes Villalón
Enrique Querol Aragón



Termodinámica aplicada a los recursos minerales



ÍNDICE

RELACIÓN DE TÉRMINOS SIGNIFICATIVOS	5	
1.- PROPÓSITO DEL LIBRO Y AYUDA A SU LECTURA	9	
2.- CONCEPTOS BÁSICOS	11	
2.1 Definiciones	11	
2.2 El principio cero de la termodinámica	14	
2.3 El primer principio de la termodinámica	14	
2.4 El segundo principio de la termodinámica	18	
2.5 Ecuaciones del equilibrio	20	
2.6 Reversibilidad e irreversibilidad	22	
2.7 Cálculo de variaciones de entropía	22	
2.8 Funciones molares parciales	24	
2.9 El potencial químico	25	
2.10 Significado de las funciones termodinámicas	26	
2.11 Fórmulas de Thomson. Fórmulas de Maxwell	29	
3.- CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS	33	
3.1 Avance de reacción	33	
3.2 Calor de reacción. Ley de Hess	35	
3.3 Cálculos termoquímicos	37	
3.4 Efecto de la temperatura. Ecuaciones de Kirchhoff	39	
4.- LEY DE ACCIÓN DE MASAS	43	
4.1 Introducción	43	
4.2 Condición de equilibrio para una reacción química	44	
4.3 Afinidad de una reacción	45	
4.4 Fugacidad y actividad de un componente	47	
4.5 Estados normales	50	
4.6 Ley de acción de masas	53	
4.7 Variaciones de la constante de equilibrio	56	
4.8 Equilibrios gaseosos ideales	58	
4.9 Equilibrios no ideales	60	
4.10 Desplazamiento del equilibrio químico	62	
5.- EQUILIBRIO DE FASES	65	
5.1 Sistemas heterogéneos. Fases	65	
5.2 Regla de las fases	65	
5.3 Cuerpos puros. Diagramas de equilibrio	66	
5.3.1 Equilibrios líquido-vapor	68	
5.4 Sistemas binarios. Estudio gráfico de fases	70	
5.4.1 Equilibrio sólido-líquido con solubilidad completa	74	
5.4.2 Equilibrio sólido-líquido con solubilidad parcial	76	
5.4.3 Equilibrio sólido-líquido con insolubilidad total	79	
5.4.4 Fases intermedias	80	
5.4.5 Sistemas binarios complejos	81	
5.5 Sistemas ternarios. Diagramas triangulares	83	
5.5.1 Mezclas líquidas ternarias	86	
5.5.2 Influencia de la temperatura	87	
5.5.3 Solubilidad de sales	90	
5.5.4 Sistemas con tres fases sólidas	91	
6.- ELECTROQUÍMICA	95	
6.1 Introducción	95	
6.2 Oxidación y reducción (redox)	96	
6.3 Concepto de pH y Eh.	98	
6.4 Diagramas Eh-pH.	102	
7.- CINÉTICA QUÍMICA	109	
7.1 Velocidad de reacción	109	
7.2 Reacciones simples y complejas	112	
7.3 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción	114	
7.4 Ecuaciones cinéticas simples	116	
7.4.1 Reacciones de primer orden	116	
7.4.2 Reacciones de segundo orden	118	
7.4.3 Reacciones de orden n	119	
7.5 Movimiento de los reactivos	120	
BIBLIOGRAFÍA SELECCIONADA	123	

TÉRMINO	Página
Sistema	11
Ambiente	11
Sistema abierto	11
Sistema cerrado	11
Sistema aislado	11
Magnitudes intensivas	12
Magnitudes extensivas	12
Sistema homogéneo	13
Sistema heterogéneo	13
Transformación adiabática	13
Transformación isocora	13
Transformación isobara	13
Transformación isoterma	13
Transformación cíclica	13
Equilibrio termodinámico	13
Temperatura	14
Temperatura absoluta	14
Energía	14
Trabajo	15
Calor	15
Energía interna (U)	15
Entalpía (H)	15
Capacidad calorífica	16
Calor molar	17
Calor específico	17
Régimen permanente	17
Entropía (S)	19
Proceso reversible	20
Energía libre (F)	21
Entalpía libre (G)	21
Proceso irreversible	22
Función molar parcial	24
Función molar media	25
Potencial químico	25
Proceso exotérmico	26





Proceso endotérmico	26
Cinética química	26
Proceso espontáneo	27
Fórmulas de Thomson	30
Fórmulas de Maxwell	31
Coefficiente estequiométrico	33
Avance de reacción	34
Reactivo limitador	34
Grado de reacción	34
Calor de reacción	35
Energía interna de reacción (Ur)	35
Entalpía de reacción (Hr)	35
Estado normal	37
Entalpía de formación	37
Calor de transformación	38
Ecuaciones de Kirchhoff	40
Condición de equilibrio	45
Afinidad	45
Fugacidad	49
Actividad	49
Coefficiente de actividad	50
Disolvente	53
Soluto	53
Coefficiente de reacción	54
Constante de equilibrio	58
Presión parcial	58
Fracción molar	58
Coefficiente de fugacidad	61
Regla de las fases	66
Grado de reacción	66
Diagrama de equilibrio	67
Regiones de estabilidad	67
Vapor	68
Presión de vapor	68
Presión de saturación	68
Ebullición	68





Punto de ebullición normal	68
Ecuación de Clapeyron	68
Ecuación de Clausius-Clapeyron	69
Punto crítico	69
Eutéctico	76
Peritéctico	77
Curva de enfriamiento	78
Detención eutéctica	79
Fases extremas	80
Fases intermedias	80
Punto de fusión congruente	80
Punto de fusión incongruente	81
Mezcla líquida ternaria	86
Disolución conjugada	86
Línea binodal	87
Punto de pliegue	87
Potencial de oxidación - reducción	95
Oxidación	95
Reducción	95
FuerzaElectroMotriz (f.e.m.)	96
Potencial normal	98
pH	98
Eh	99
"pe"	99
Velocidad de reacción	109
Orden de reacción	113
Mecanismo de reacción	113
Reacción elemental	113
Complejo activado	113
Energía de activación	115
Período de semireacción	119
Período de semidesintegración	120
Porosidad	121
Densidad parcial de masa	121

Pronóstico del libro y ayuda a su lectura

1 PROPÓSITO DEL LIBRO Y AYUDA A SU LECTURA

1. Intención: El objetivo de este libro es, en primer lugar, presentar algunos conceptos básicos de la termodinámica química para facilitar la comprensión de los fenómenos naturales, las transformaciones y los procesos relacionados con los recursos minerales.

Su finalidad es proporcionar al lector una base de conocimientos que le permitan aplicar los principios básicos de la termodinámica a las reacciones químicas, los cambios físicos y al estudio de los equilibrios en sistemas minerales heterogéneos.

2. Estructura: Este texto está dividido en seis capítulos. El capítulo 1 contiene los conceptos y principios básicos de la termodinámica, las principales funciones y su significado, las ecuaciones del equilibrio y otras relaciones que se emplearán en posteriores aplicaciones. El capítulo 2 es una aplicación directa del primer principio de la termodinámica a la determinación de los efectos caloríficos de las reacciones químicas, mostrando diversos procedimientos para los cálculos termoquímicos.

El estudio detallado de los sistemas que pueden sufrir reacciones químicas se presenta en el capítulo 3, donde se estudia el equilibrio en diferentes sistemas, así como el desplazamiento del equilibrio químico. En el capítulo 4 se analizan los sistemas heterogéneos y los equilibrios de fases, con aplicación a los cuerpos puros y a diversos sistemas minerales binarios y ternarios.

Dado que muchos elementos se encuentran en la naturaleza en distintos estados de oxidación, para estudiar la tendencia de las sustancias a reaccionar es necesario estudiar el potencial de oxidación-reducción. En el capítulo 5 se analizan los fenómenos electroquímicos, las medidas de actividad de los iones, así como los valores que se pueden encontrar en distintos ambientes de la naturaleza. Finalmente, el capítulo 6 recoge los conceptos fundamentales de la cinética química, la velocidad de reacción y las ecuaciones formales de cinéticas simples.

3. El nivel de conocimientos requerido: Los principales conceptos termodinámicos se presentan al principio del libro, por lo que no es necesario un nivel de conocimientos previos elevado, entendiéndose que es suficiente con una formación básica en los fundamentos químicos y mineralógicos propios de un ambiente universitario.

4. Bibliografía de apoyo: Entre los numerosos textos de termodinámica y de fundamentos geoquímicas cabe destacar, entre los que se citan en el libro, los siguientes:

Atkins P. (1999) "Química Física". ISBN 84-282-1181-7. Ediciones Omega. Sexta Edición. 1999.

Chang R. (2003) "Química". 7a Edición. Mc Graw-Hill ISBN 970-10-3894-0. 2003.

Montes Villalón J. M., García Torrent J. (1998) "Termodinámica Química (I y II)". ISBN 84-8497-894-X. 84-85063-07-7. Servicio publicaciones Fundación Gómez Pardo. (1998).

Krauskopf K. B. (1967) "Introduction to Geochemistry". McGraw-Hill Book Company. Library of Congress Catalog Card Number 67-13903. ISBN0-07-113929-X. 1967.

White William M. (2003) Geochemistry. Cornell University 1998. 2003. <http://www.imwa.info/Geochemie/Chapters.HTML>

5. Programas: Entre las aplicaciones informáticas disponibles, cabe destacar: Test: Software de características termodinámicas

<http://thermo.sdsu.edu/testcenter/>

* Base de datos electrónica de características termodinámicas. Gobierno EEUU: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>

* Physprops. G&P Engineering Software. <http://gpengineeringsoft.com/>

Conceptos básicos

2 CONCEPTOS BÁSICOS

2.1 Definiciones

La termodinámica es una ciencia macroscópica que se ocupa del calor, del trabajo, de la energía y sus transformaciones; estudia las relaciones entre las distintas propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios producidos durante los procesos. Sus leyes son restricciones generales que la naturaleza impone en todas esas transformaciones.

Es indispensable fijar cuidadosamente la significación de los conceptos termodinámicos y definirlos con rigor y exactitud.

Lo primero es definir el objeto o entidad que se analiza. Por eso, la primera definición que debe aparecer es la de sistema, distinguiéndolo del ambiente y reconociendo las relaciones posibles entre ambos.

- *Sistema* es la parte del mundo físico (conjunto de materia o región del espacio) que sometemos a nuestro estudio. Una vez definido el sistema y fijados sus límites podremos definir el ambiente.
- *Ambiente* es la parte del mundo físico que está fuera del sistema y que puede ejercer una acción sobre el sistema.

Los sistemas pueden ser abiertos, cerrados o aislados:

- *Sistema abierto* es aquél que puede intercambiar materia, calor y trabajo con el ambiente.
- *Sistema cerrado* es aquél que puede intercambiar calor y trabajo, pero no materia.
- *Sistema aislado* es aquél que no intercambia ni materia ni calor ni trabajo con el ambiente.

Un sedimento sometido a metamorfismo puede asimilarse a un sistema cerrado. Una vez que el sedimento ha sido formado no entra ni sale materia de él, y únicamente sufre transformaciones debido a la presión y temperatura a la cual es sometido.

Sin embargo una roca granítica sometida a erosión es un ejemplo de sistema abierto.

Sistema

Ambiente

Sistema Abierto,
Cerrado, Aislado

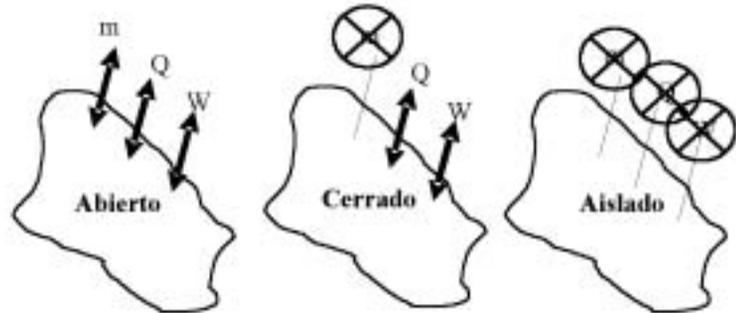


Figura 2.1 Sistemas abiertos, cerrados y aislados.

Magnitudes Intensivas
y Extensivas

El sistema está caracterizado por una serie de propiedades o *magnitudes termodinámicas*, que pueden agruparse en dos grandes bloques: intensivas o extensivas:

- Las *magnitudes intensivas* no dependen de la cantidad de materia del sistema (densidad, fracción molar, índice de refracción, presión,...).
- Las *magnitudes extensivas*, dependen de la cantidad de materia y son aditivas (masa, volumen, energía).

Las magnitudes específicas y las molares, que se refieren respectivamente a las unidades de masa o de cantidad de sustancia, son evidentemente intensivas.

Cualquier cuerpo o agregado material se puede obtener bajo distintos estados de agregación, dependiendo de sus propiedades. En termodinámica se manejan tres estados de agregación: sólido, líquido y gaseoso. No debe confundirse este término con el concepto de agregado cristalino. Éste se refiere a varios cristales de una misma especie que han crecido juntos (agregados granulares, columnares, fibrosos, radiales, etc.) y en todos los casos corresponden al estado sólido; se definen las rocas como cuerpos constituidos por agregados de distintos minerales en proporciones determinadas.

El estado de un sistema queda definido por el conjunto de magnitudes necesarias para reproducirlo y que por ello se llaman magnitudes, variables o funciones de estado, o propiedades del sistema.

Atendiendo a sus magnitudes intensivas, los sistemas se clasifican en *homogéneos* y *heterogéneos*:

- Un sistema es *homogéneo* cuando sus magnitudes intensivas son iguales en todos los puntos del sistema.
- Un sistema es *heterogéneo* cuando sus magnitudes intensivas varían entre los distintos puntos del sistema. Los sistemas heterogéneos constan de una serie de regiones o porciones que son homogéneas, cada una de las cuales se llama fase. Al pasar de una a otra fase, las magnitudes intensivas varían bruscamente. Existen sistemas en los que las magnitudes intensivas varían de una forma continua. Tales sistemas se llaman *heterogéneos continuos*.

Sistemas Homogéneos y Heterogéneos

No debe confundirse el concepto de fase con el de estado de agregación de la materia. Por ejemplo, una mezcla de agua y un aceite insoluble en ella es un sistema de dos fases, ambas en estado líquido. Una mezcla de dos formas cristalinas diferentes que presentan diferentes propiedades es también un sistema de dos fases, en este caso ambas sólidas.

Los minerales son homogéneos porque tienen una composición y estructura cristalina idénticas. En las rocas, la distinción es más compleja, pues depende de la escala y cabe distinguir entre homogeneidad estadística y escala: una roca granulada puede considerarse homogénea a gran escala si el tamaño de la muestra es grande respecto al conjunto, pues resulta constituida por minerales cuya distribución espacial es la misma en todo el cuerpo rocoso a esa escala, pero a escala mucho más pequeña las muestras no son estadísticamente idénticas y la roca es heterogénea.

Cuando en un sistema se modifica el valor de, al menos, una de sus funciones o variables de estado, se dice que ha experimentado una *transformación o proceso*. Las transformaciones pueden ser adiabáticas, *isocoras*, *isobaras*, *isotermas* si no hay intercambios de calor, o si el volumen, presión o temperatura permanecen constantes, respectivamente.

Transformación Adiabática, Isocoras, Isobaras, Isoterma, Cíclica

Asimismo se denomina *transformación cíclica* cuando recupera su estado inicial al final de la transformación.

Una *transformación* se denomina casi-estática cuando está constituida por una sucesión continua de estados de equilibrio termodinámico.

Un sistema está en *equilibrio termodinámico* cuando sus propiedades termodinámicas permanecen constantes con el tiempo y no intercambia calor, trabajo ni materia con el ambiente. El equilibrio termodinámico es un concepto amplio que implica los equilibrios *mecánico*, *térmico* y *químico*.

Equilibrio Termodinámico

Puede ocurrir que las propiedades del sistema permanezcan constantes, pero que haya un flujo de materia o de energía, en cuyo caso se dice que el sistema está en régimen permanente o estacionario.

2.2 El principio Cero de la Termodinámica

La *temperatura* es la magnitud termodinámica que da valor cuantitativo a las nociones intuitivas de frío y de calor.

Un sistema está en equilibrio térmico con otro cuando al ponerlos en contacto térmico su equilibrio no se altera, es decir, su temperatura no cambia.

Dos sistemas se ponen en contacto térmico cuando es imposible el intercambio de materia y ninguno de los dos puede desarrollar trabajo sobre el otro.

El principio cero de la termodinámica permite comparar las temperaturas entre dos sistemas mediante el equilibrio térmico con un tercer sistema, llamado *termómetro*.

Temperatura

Su enunciado es el siguiente: Si un sistema C está en equilibrio térmico con otros dos sistemas: A y B, los sistemas A y B están en equilibrio entre sí.

Esto equivale a afirmar que el equilibrio térmico tiene las propiedades lógicas de la igualdad y, por tanto, puede asignarse a todo sistema una *temperatura*, que indicará si, al ponerlo en contacto con otros, se romperá o no el equilibrio térmico.

La aplicación fundamental del principio 0 es proporcionar una base teórica rigurosa para la determinación de temperaturas empíricas.

Temperatura Absoluta

En Termodinámica se suele utilizar la *temperatura absoluta* T , cuya unidad de medida es el kelvin (K), y que está referida a la escala de los gases ideales, cuya magnitud termométrica es el volumen. Se relaciona con la *temperatura Celsius* t , o centígrada, por la expresión

$$T = 273,15K + t \quad (2.2.1)$$

1.3 El Primer Principio de la Termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica establece la ley de conservación de la *energía*: la diferencia entre la cantidad de energía suministrada a un sistema en forma de calor, Q , y la energía obtenida del sistema en forma de trabajo, W , es el cambio producido en la energía del sistema, U . Podemos expresarlo, para cantidades elementales de energía intercambiadas:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2.3.1)$$

La unidad de energía en el S.I. es el julio (J), que cuando se expresa por unidad de tiempo (J/s), se denomina potencia, y se mide en vatios (W)

Energía

La energía mide la capacidad de un sistema de realizar trabajo o intercambiar calor. Ambos conceptos sirven para medir transferencias de energía:

- *Trabajo* es la magnitud física resultante de aplicar una fuerza a un sistema durante su desplazamiento. Es decir, es el resultado de multiplicar la fuerza por el desplazamiento.
- El *calor* es la magnitud física que pasa de un sistema a otro cuando, estando a distintas temperaturas, se ponen en contacto térmico.

Trabajo y
Calor

Calor y trabajo no tienen una diferencial exacta, ya que el trabajo realizado o el calor intercambiado en un cierto proceso entre dos extremos 1 y 2 depende del proceso concreto seguido y no sólo de los estados extremos. Esto se expresa mediante el símbolo δ para las diferenciales de calor y trabajo.

Respecto a la energía de los cuerpos y/o sistemas hay dos magnitudes principales:

- *Energía interna (U)*: Energía de un sistema debida a la estructura, el movimiento y las interacciones de los átomos o moléculas que lo constituyen (energías de rotación, traslación y vibración).
- *Entalpía (H)*: Energía de un sistema debida a su energía interna y a su capacidad para desarrollar trabajo de expansión o compresión contra el ambiente.
 $H = U + pV$

Energía Interna (U)

Entalpía (H)

La energía interna se utiliza para medir la energía de un sistema cerrado, la entalpía se utiliza para medir la energía de un sistema abierto.

Consideremos un sistema cerrado que absorbe una cantidad de calor Q , produce una cantidad de trabajo W y que pasa de un estado 1, en el que tiene una energía cinética E_{c1} y una energía potencial E_{p1} en el campo gravitatorio terrestre, a un estado 2 con energías E_{c2} y E_{p2} . Si expresamos matemáticamente el primer principio de la energía obtenemos el balance energético:

Energía entrante – Energía saliente = Energía acumulada

o bien:

$$Q + E_{c1} + E_{p1} - W - E_{c2} + E_{p2} = U_2 - U_1, \quad (2.3.2)$$

o bien:

$$Q - W = \Delta U - \Delta E_p + \Delta E_c \quad (2.3.3)$$

En estas expresiones, Q es el calor absorbido, W el trabajo realizado y U es la energía interna del sistema.

En los sistemas cerrados suele ser $\Delta E_p = 0$ y $\Delta E_c = 0$, con lo que (2.3.3.) se transforma en:

$$\Delta U = Q - W \quad (2.3.4)$$

Si la transformación es adiabática, $Q = 0$ y

$$W = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (2.3.5)$$

Si la transformación es cíclica, es decir el sistema recupera su estado inicial, es $U_2 = U_1$ y

$$W = Q \quad (2.3.6)$$

Un sistema homogéneo cerrado en equilibrio frecuentemente no puede realizar otro trabajo que el de expansión o compresión contra el ambiente, es decir

$$\delta W = p dV \quad (2.3.7)$$

Al sustituir (2.3.7) en (2.3.1) se tiene

$$dU = \delta Q - p dV \quad (2.3.8)$$

Como sabemos, la entalpía es una propiedad extensiva, muy ligada a la energía interna, que tiene en cuenta los cambios de presión o volumen en el sistema:

$$H = U + pV \quad (2.3.9)$$

Y por tanto

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.3.10)$$

Si un proceso tiene lugar a presión constante $dp = 0$ y se cumplirá

$$dH = dU + p dV = \delta Q \quad (p = \text{cte}) \quad (2.3.11)$$

De aquí se deduce

$$\delta Q_p = [dH]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad (2.3.12)$$

Capacidad
Calorífica

y la capacidad calorífica a presión constante será

$$C_p = \left(\frac{\delta Q_p}{dT}\right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (2.3.13)$$

Supongamos ahora que el proceso en cuestión es *isocoro*. Entonces $dV = 0$ y (2.3.8) se reduce a

$$\delta Q_v = [dU]_v \quad (2.3.14)$$

Como se trata de un sistema homogéneo cerrado en equilibrio, su estado dependerá de sólo dos variables independientes. Si tomamos el par (T, V) , podemos desarrollar (2.3.14) como sigue:

$$\delta Q_v = [dU]_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \quad (2.3.15)$$

luego la *capacidad calorífica* del sistema a *volumen constante* será

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (2.3.16)$$

Las expresiones (2.3.16) y (2.3.13) determinan δV y δp como *funciones de estado extensivas* del sistema considerado. En ellas se aprecia una dualidad muy frecuente en Termodinámica: En las transformaciones isobaras la H tiene un papel análogo al de la U en las isocoras.

Si se dividen las capacidades caloríficas por el número de moles del sistema, se obtienen los *calores molares* C_v y C_p , que son unas propiedades *intensivas* muy utilizadas en Termodinámica Química. Si, en cambio, dividimos por la masa del sistema, resultan los *calores específicos* c_v y c_p , que también son propiedades intensivas y se emplean frecuentemente en Termodinámica Técnica.

Cuando el proceso tiene lugar a presión y volumen constantes $dH = dU$, es decir, todo el cambio de energía viene dado por la entalpía.

Consideremos ahora un *sistema abierto* que se encuentra en *régimen permanente*. Supongamos (Figura 2.3.1) que entra materia por 1 y sale por 2. En un instante dado, imaginemos un pistón ideal A_1 en 1 y otro A_2 en 2. Si dejamos transcurrir el tiempo necesario para que fluya la unidad de masa por el sistema, A_1 habrá pasado a la posición A_1' y A_2 a la A_2' . Sean v_1 y v_2 los volúmenes comprendidos entre A_1 y A_1' , que serán iguales a los *volúmenes específicos* de los fluidos entrante y saliente, en las respectivas condiciones (T_1, p_1) y (T_2, p_2) . Evidentemente, la existencia de un régimen permanente obliga a que la masa entrante sea igual a la saliente (*condición de continuidad*), de modo que permanezca invariable la masa total del sistema.

Calor Molar y
Calor Específico

Régimen
Permanente

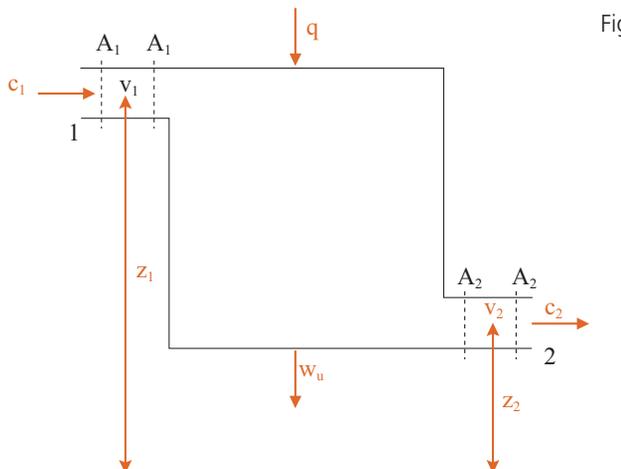


Figura (2.3.1)

Al circular la unidad de masa, el sistema absorbe una cantidad de calor q y realiza un trabajo útil w_u . El trabajo total w realizado se obtendrá sumando a w_u el debido al desplazamiento de A_1 y A_2 , que es el llamado *trabajo de flujo o de trasvase*:

$$W = -W_u + p_1 v_2 - p_1 v_1 \quad (2.3.17)$$

El cambio de energía total del sistema es igual a la diferencia entre las energías totales de v_1 y v_2 , ya que, por existir régimen permanente, la porción del sistema comprendida entre A_1' y A_2 no experimenta cambio energético alguno. La energía total de v_1 será la suma de su energía interna y sus energías cinética y potencial en el campo gravitatorio terrestre, esto es $u_1 + \frac{1}{2}c_1^2 + gz_1$, si representamos por u_1 su energía interna específica y por c_1 y z_1 , la velocidad y la altura o cota de su centro de gravedad. Al aplicar el Primer Principio, resulta

$$\begin{aligned} q &= \left(u_2 + \frac{1}{2}c_2^2 + gz_2 \right) - \left(u_1 + \frac{1}{2}c_1^2 + gz_1 \right) + (w_u + p_2 v_2 - p_1 v_1) = \dots \\ &\dots = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}c_2^2 - \frac{1}{2}c_1^2 + gz_2 - gz_1 + w_u. \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

Se puede dar a (1.3.18) la siguiente forma

$$q = -W_u = h_2 - h_1 + e_{c2} - e_{c1} + e_{p2} - e_{p1}, \quad (2.3.19)$$

en donde h , e_c y e_p representan, respectivamente, la entalpía específica y las energías cinética y potencial específicas. Como hemos indicado antes, q y w_u representan el calor absorbido y el trabajo útil realizado por cantidad de masa circulante.

Las expresiones (2.3.3) y (2.3.19) son las formulaciones matemáticas del Primer Principio para sistemas cerrados y sistemas abiertos respectivamente. Aunque tienen una gran analogía formal, existen importantes diferencias conceptuales entre las diversas magnitudes implicadas.

2.4 El Segundo Principio de la Termodinámica

Al igual que el Primer Principio, el Segundo Principio de la Termodinámica se basa en la observación de los fenómenos que ocurren a nuestro alrededor.

Históricamente nace de la observación de las máquinas térmicas por Sadi Carnot. El Segundo Principio fue enunciado por Clausius y Planck de dos formas equivalentes:

Enunciado de Kelvin-Planck: *Es imposible la existencia de una máquina cíclica que realice trabajo sin más que tomar calor de un solo foco.*

Enunciado de Clausius: *Es imposible la existencia de una máquina cíclica que haga pasar calor desde un cuerpo frío a otro más caliente sin consumir trabajo.*

Así como en el Primer Principio aparece una función de estado U (energía interna), el Segundo Principio conduce a la definición de otra función de estado S (*entropía*), mediante la cual puede enunciarse este segundo principio de la siguiente manera: *La entropía puede crearse, pero nunca destruirse*. La entropía sirve para medir la *degradación de la energía* y desempeña un papel decisivo en el estudio de los procesos, el análisis de su viabilidad y la investigación del equilibrio.

Esta función S tiene las siguientes propiedades:

- a) Sólo puede variar por intercambio de calor con el ambiente o por producción interna en el propio sistema.

$$dS = \delta S_e + \delta S_i \quad (2.4.1)$$

- b) La variación de entropía debida al intercambio de calor con el ambiente vale:

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.4.2)$$

que expresa que si el sistema recibe calor aumenta su entropía.

- c) La producción interna de entropía no puede ser negativa

$$\delta S_i = \geq 0 . \quad (2.4.3)$$

por lo que la entropía producida por el sistema sólo será nula cuando el proceso sea reversible (es decir ideal). La expresión (2.4.3) se conoce como *Desigualdad de Clausius*.

De (2.4.1), (2.4.2) y (2.4.3) se deduce que:

$$\delta S \geq \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.4.4)$$

en la que el signo de igualdad corresponderá a un proceso reversible. Esto permite el cálculo de *cambios de entropía* a partir de valores de δQ correspondientes a *procesos reversibles*. Para una transformación elemental reversible se verificará:

$$dS = \delta Q_{rev} / T \quad (2.4.5)$$

Así, por ejemplo, se puede calcular el cambio experimentado por la entropía de un sistema debido a los cambios de estado de agregación o de forma cristalina a presión constante, donde la temperatura permanece invariable y el proceso es reversible si en todo momento existe equilibrio entre las dos formas:

$$\Delta S = \int^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \Delta H \quad (2.4.6)$$

Si se tratase de un sistema aislado, $dQ = 0$ y

$$dS \geq 0, \quad (2.4.7)$$

Proceso
Reversible

lo que significa que cualquier proceso que tenga lugar en un sistema aislado aumentará su entropía, o la mantiene si el *proceso es reversible*.

Estadísticamente la entropía se define mediante la expresión:

$$S = k \cdot \ln \Omega, \quad (2.4.8)$$

donde k es la *constante de Boltzmann* y Ω la *probabilidad termodinámica*, que es la medida física del *desorden* de un sistema. Esta fórmula expresa la relación existente entre *entropía* y *desorden*.

2.5 Ecuaciones del equilibrio

Por aplicación del primer y segundo principios a un sistema cerrado que sólo pueda realizar trabajo de expansión se obtiene a partir de (2.3.8) y (2.4.4)

$$TdS \geq \delta Q = dU + pdV \quad (2.5.1)$$

o también

$$dU + pdV - TdS = 0 \quad (2.5.2)$$

que es la relación fundamental para el estudio de los *equilibrios termodinámicos*. Hay que reparar en que esta relación ha de satisfacerse cuando se deja abandonado a sí mismo un sistema cerrado, sin más intercambios con el ambiente que los debidos a las ligazones impuestas (intercambios de calor con el ambiente, por ejemplo, para mantener constante su temperatura).

Vamos a discutir a continuación las conclusiones a que conduce (2.5.2) en dos casos posibles:

- a) El sistema evoluciona a *temperatura y volumen constantes*. Entonces $dT = dV = 0$. Al sustituir en (2.5.2), obtenemos

$$[dU - TdS]_{T,V} = 0 \quad (2.5.3)$$

Definamos una nueva función de estado F , llamada *energía libre* o *función de Helmholtz*:

$$F \equiv U - TS \quad (2.5.4)$$

Al sustituir en (2.5.3) resulta

$$[dF]_{T,V} = 0 \quad (2.5.5)$$

En todo sistema cerrado que evoluciona espontáneamente a temperatura y volumen constantes, sólo son posibles las transformaciones que no aumenten su energía libre. Por tanto, el sistema se encontrará en equilibrio cuando su energía libre sea mínima.

b) El sistema evoluciona a temperatura y presión constantes. Entonces $dT = dp = 0$. Al sustituir en (2.5.2), resulta

$$[dU + pdV - TdS]_{T,p} = [dH - TdS] = 0 \quad (2.5.6)$$

Ahora podemos definir una nueva función de estado G , llamada *entalpía libre* o *función de Gibbs*:

$$G \equiv F + pV = U + pV - TS = H - TS \quad (2.5.7)$$

Al sustituir en (2.5.6) se tendrá

$$[dG]_{T,p} = 0 \quad (2.5.8)$$

En todo sistema cerrado que evoluciona espontáneamente a temperatura y presión constantes, sólo son posibles las transformaciones que no aumenten su entalpía libre. Por tanto, el sistema se encontrará en equilibrio cuando su entalpía libre sea mínima.

En estos dos casos puede apreciarse cómo las funciones F y G conciertan las disminuciones de U y H con los aumentos de S para hacer subir la entropía del Universo. Las contribuciones respectivas dependen de la temperatura. Cuando ésta es baja, el producto TdS es pequeño comparado con dU o dH en (2.5.3) o (2.5.6), de modo que prevalecen los términos dU o dH . A bajas temperaturas, por tanto, el sistema se desplaza hacia el equilibrio haciendo disminuir su energía interna o su entalpía. A temperaturas elevadas, por el contrario, resulta dominante el producto TdS y el sistema evoluciona hacia el equilibrio aumentando su entropía.

Las expresiones (2.5.5) y (2.5.8) - sobre todo la última - son extraordinariamente útiles en la investigación de los equilibrios más usuales: cuando el sistema no está aislado, sino que se mantiene a temperatura y volumen o presión constantes, sus estados de equilibrio se determinan investigando los mínimos de su energía libre o de su entalpía libre.

2.6 Reversibilidad e irreversibilidad

Los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad juegan un papel muy importante en ingeniería termodinámica y son esenciales en el análisis energético de los sistemas. La evaluación de las irreversibilidades es fundamental para estimar lo que se separa un proceso real de uno ideal perfecto.

Un criterio para definir los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad se basa en la creación de entropía. Supongamos que en un sistema *aislado* se realiza una transformación. Necesariamente se verificará $\Delta S \geq 0$. Si el proceso directo se verifica con un $\Delta S = 0$, el inverso dará también $\Delta S = 0$. No se violará el Segundo Principio y sería posible la doble dirección. En este caso se trata de un proceso *reversible*.

Otro criterio es definir la transformación reversible como aquella que, una vez realizada, puede deshacerse sin que persista alteración alguna, ni en el sistema ni en el ambiente. Esta definición exige que la transformación reversible sea una sucesión continua de estados de equilibrio termodinámicos, sin efectos disipativos.

La reversibilidad es una idealización termodinámica que nunca se da en la realidad, pero a la que es posible aproximarse indefinidamente, sin llegar nunca a alcanzarla.

Proceso
Irreversible

Si el proceso fuera irreversible, sería $\Delta S > 0$. El mismo proceso en la dirección contraria debería verificar $\Delta S < 0$, lo que contradice el Segundo Principio y en consecuencia la doble dirección de este proceso sería imposible. Por ello decimos que se trata de un *proceso irreversible*.

La irreversibilidad se asocia a todo desequilibrio y a todo proceso espontáneo.

2.7 Cálculo de variaciones de entropía

Como consecuencia de la formulación matemática del Segundo Principio (2.4.4), la variación de entropía que experimenta un sistema cuando pasa de un estado inicial 1 a otro final 2 puede ser determinada con la ayuda de una transformación reversible entre ambos estados:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}. \quad (2.7.1)$$

Vamos a aplicar esta expresión a algunos casos de interés.

a) Procesos de cambios de estado. En este caso, si p es constante, T también permanece constante, luego

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (2.7.2)$$

b) Procesos de calentamiento a presión constante. Se verifica

$$dQ_2 = dH = c_p dT, \quad (2.7.3)$$

en donde c_p es la *capacidad calorífica* (cantidad de calor necesaria para producir una elevación unidad en la temperatura del sistema) del sistema a presión constante.

Al integrar resulta

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} \quad (2.7.4)$$

c) Gases ideales. La aplicación del Primer Principio nos lleva a:

$$dQ_{rev} = dU + dW = dU + pdV = dH - Vdp = nC_p dT - Vdp, \quad (2.7.5)$$

en donde C_p es la *calor molar a presión constante* del sistema y n su cantidad de materia (número de moles). Por tanto

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}, \quad (2.7.6)$$

en donde R es la *constante universal de los gases ideales*. De aquí,

$$S_2 - S_1 = \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.7.7)$$

supuesto que C_p sea constante.

2.8 Funciones molares parciales

Un sistema heterogéneo está compuesto por varias fases, siendo cada *fase* un sistema homogéneo abierto que puede intercambiar materia libremente con las fases que la rodean. ¿Cómo afecta al sistema ese intercambio de materia?

Los sistemas heterogéneos tienen muchas más posibilidades de transformación que los homogéneos, siendo posibles los intercambios de materia entre sus fases de tantas más formas cuantas más sustancias y fases existan. Los sistemas heterogéneos se denominan *bifásicos*, *trifásicos*, etc. en función del número de fases presentes.

Función Molar Parcial

Es bien sabido que las propiedades y magnitudes de un sistema, como su entalpía o su estado de agregación, dependen de las variables termodinámicas, como por ejemplo, la presión y la temperatura. Si éstas se modifican, podrán cambiar aquéllas. Cuando además puede cambiar la cantidad de materia de cada uno de los componentes del sistema, podemos estudiar cómo afectan estos cambios a las propiedades termodinámicas y eso se determina mediante las denominadas *funciones molares parciales*.

Consideremos un sistema homogéneo abierto, formado por n_1 moles del componente 1, n_2 moles del 2, ... y, en general, n_i del i . Sea Y una *magnitud extensiva del sistema*. Si éste estuviera cerrado, Y sería función de dos variables termodinámicas, tal como T y p . Cuando el sistema se abre al intercambio de materia con su ambiente, su estado dependerá, además, de la cantidad de materia que contenga de cada uno de sus componentes:

$$Y = Y(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots). \quad (2.8.1)$$

Si multiplicamos por un mismo número λ todas las n_i , manteniendo constantes la T y la p , la cantidad total de materia del sistema quedará multiplicada por λ , sin que se altere su composición. Como Y es *extensiva*, también resultará multiplicada por λ y podremos escribir

$$Y(T, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_i, \dots) = \lambda Y(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots), \quad (2.8.2)$$

que nos indica que Y es homogénea de primer grado en las n_i .

Se define una *función molar parcial* correspondiente a Y y al componente i como la siguiente derivada parcial:

$$Y_i \equiv \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}. \quad (2.8.3)$$

Pueden destacarse las siguientes propiedades:

a) las funciones molares parciales no se alteran al multiplicar todas las n_i por un mismo número. Esto significa que las funciones molares parciales no dependen de la cantidad de materia total del sistema, siempre que no se alteren la temperatura, la presión ni la composición

$$Y_i(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_i, \dots) = Y_i(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots), \quad (2.8.4)$$

b) cualquier magnitud extensiva puede expresarse mediante sus funciones molares parciales (aplicación del teorema de Euler de las funciones homogéneas):

$$Y = \sum Y_i n_i. \quad (2.8.5)$$

c) toda magnitud extensiva es proporcional a la cantidad de materia del sistema cuando permanecen constantes su temperatura, presión y composición:

$$Y = n \sum Y_i n_i / n = n \sum Y_i x_i. \quad (2.8.6)$$

donde $x_i = n_i / n$ son las fracciones molares de los i componentes

Se define la *función molar media* Y_m como Y/n . De acuerdo con (2.8.6),

$$Y_m = \frac{Y}{n} = \sum Y_i x_i. \quad (2.8.7)$$

Cuando un sistema está formado por un solo componente (es un *cuerpo puro*), la expresión (2.8.7) se reduce a $Y_m = Y_i$, o sea

$$Y_m = \frac{Y}{n} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n} \right)_{T, p} \quad (2.8.8)$$

resultado que indica que, *en los cuerpos puros, las funciones molares parciales equivalen a las funciones molares medias*. Las funciones molares parciales son, pues, una generalización del concepto usual de función molar media, al que sustituye cuando el sistema tiene más de un componente.

2.9 El potencial químico

El *potencial químico* μ_i de un componente i de un sistema es una *función molar parcial*, que se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}. \quad (2.9.1)$$

Función Molar Media

Potencial Químico

Al aplicar (2.8.5),

$$G = \sum_1^n n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_1^n n_i \mu_i . \quad (2.9.2)$$

Cuando el sistema es un cuerpo puro, $i = 1$ y $G = n\mu$, o bien

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m . \quad (2.9.3)$$

lo que indica que el potencial químico de los cuerpos puros coincide con su entalpía libre molar.

El potencial químico tiene un papel primordial en el estudio del equilibrio en sistemas heterogéneos.

2.10 Significado de las funciones termodinámicas

Una de las principales aplicaciones de la termodinámica a la geoquímica de los recursos naturales es la capacidad de predecir lo que ocurrirá cuando se mezclen dos sustancias. A primera vista, para saber si las sustancias van a reaccionar o, por el contrario, van a permanecer en equilibrio juntas sin que se produzca ninguna reacción, podría pensarse que el cambio de entalpía nos podría dar la clave para solucionar esta cuestión. En efecto, los *procesos exotérmicos* frecuentemente tienen lugar espontáneamente, mientras que los *procesos endotérmicos* generalmente no se producen si no se suministra energía al sistema. Es más, cuanto más exotérmica es la reacción (mayor ΔH negativo), tanto más energéticamente esperamos que se desarrolle la reacción. Y, en efecto, así ocurre con algunas reacciones, como la combinación del oxígeno con el hidrógeno, que es muy exotérmica y ocurre con una gran violencia de carácter explosivo.

Sin embargo, podemos mezclar un volumen de oxígeno con dos de hidrógeno, obteniendo una *mezcla explosiva*, en la que es posible la reacción de síntesis del agua, que tiene una afinidad muy elevada. A pesar de esto, la mezcla puede permanecer sin que ocurra nada apreciable durante un tiempo indefinido. Pero basta introducir un catalizador adecuado, o iniciarla mediante una llama o una descarga eléctrica para que se produzca totalmente la reacción con una enorme velocidad. En la determinación de las velocidades de reacción, además de las afinidades, intervienen otros factores cuyo estudio incumbe a la *Cinética Química*.

Si continuamos analizando algunos procesos veremos que el uso intuitivo de la entalpía para predecir la afinidad cae en ciertas contradicciones. Así, se observa que algunas reacciones endotérmicas tienen lugar espontáneamente, extrayendo el calor necesario de sus alrededores, como por ejemplo, la disociación del nitrato

Proceso Exotérmico y
Proceso Endotérmico

Cinética Química

potásico, que tiene una entalpía de reacción de $35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y que al agitarlo en agua provoca el enfriamiento de ésta y del recipiente donde se produce la disociación de la sal en iones.

Estos hechos llevan a pensar que el cambio de entalpía, aunque para muchas reacciones da una indicación de la tendencia a que éstas se produzcan, no es una medida infalible de la reactividad. Debe haber alguna cantidad relacionada con la entalpía, que nos permita hacer predicciones más fiables que las debidas simplemente al cambio de entalpía.

Aquí podemos pararnos a pensar en lo que ocurre en los procesos naturales, que suceden de forma espontánea desde estados de orden hacia estados de desorden, como la mezcla irreversible de dos gases o la transformación de movimiento (energía cinética) en calor. En estos procesos la entropía desempeña un papel muy importante. De hecho, si consideramos un sistema aislado, en el que es $\partial Q = 0$, al aplicar (2.4.4) se cumplirá $dS \geq 0$. Por tanto, *la entropía de un sistema aislado no puede disminuir y, en consecuencia, un sistema aislado se encontrará en equilibrio termodinámico cuando su entropía sea máxima*, ya que en dicho estado cualquier transformación tendría que hacer disminuir su entropía y eso es imposible.

La entropía nos proporciona, pues, un criterio matemático para investigar el *equilibrio termodinámico de un sistema aislado*, que se reduce simplemente a la búsqueda de máximos de dicha función de estado.

El Universo constituye un sistema aislado. Por consiguiente, puede afirmarse que *la entropía del Universo crece incesantemente* a consecuencia de los procesos que se están produciendo continuamente en él.

Cualquier proceso espontáneo tiene su origen en algún desequilibrio y, por tanto, es irreversible. La expresión (2.4.3) indica que, en general, *todo proceso espontáneo va acompañado de una creación de entropía*. Si un sistema no está aislado, puede ceder al ambiente una cantidad de calor tal que $\partial Q/T$ sea negativa y mayor, en valor absoluto, que la entropía creada ∂S_i ; en tal caso será $dS < 0$, mientras que la entropía creada será positiva. Así que, aunque en un proceso espontáneo y, por tanto, irreversible, se produzca una disminución de entropía, habrá siempre una creación de entropía. *No hay que confundir creación de entropía con crecimiento de entropía*.

Desde un punto de vista molecular o "microscópico", la entropía puede ser considerada como una medida del *desorden del sistema*. Consideremos, por ejemplo, un gas contenido en un recipiente a presión constante. Si lo enfriamos, al hacerle ceder calor ocasionaremos una disminución de entropía. Al mismo tiempo disminuye el volumen del sistema. Esto reduce el desorden del sistema, al quedar las moléculas confinadas en un volumen menor. Si el gas llega a condensarse,

Proceso Espontáneo

se produce un descenso marcado de entropía, que corresponde al desprendimiento del calor de condensación. Esta disminución de entropía concuerda con la disminución brusca del desorden, al pasar las moléculas a ocupar posiciones bastante más definidas que en el estado gaseoso. Si se sigue enfriando hasta la solidificación o cristalización, la entropía sufre un descenso todavía más pronunciado, que corresponde a la fuerte ordenación impuesta por el estado cristalino.

De alguna forma, parece que la tendencia al desorden es el otro factor que le falta a la entalpía para determinar si una reacción tendrá lugar. Así pues, la tendencia a la reacción dependerá de dos factores: el cambio de entalpía y el cambio en el grado de desorden y esto es precisamente lo que expresa la relación (2.5.7), que podemos escribir en forma incremental para un proceso isotermo

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10.1)$$

El término ΔG representa, por tanto, la tendencia a reaccionar de un sistema.

Las funciones de estado F y G son fáciles de recordar, ya que se obtienen a partir de U y H , respectivamente, restándoles el producto TS . Todas ellas se miden en julios.

Para las funciones de estado U , H , F y G empleamos la notación y nomenclatura más comunes en España, que son precisamente las establecidas por las uniones internacionales de Física y Química.

En otros textos, sobre todo anglosajones, son frecuentes otros nombres y símbolos, que pueden desconcertar al lector novel o incluso inducirle a error. Para evitar esas dificultades, damos a continuación un cuadro resumen con los símbolos y nombres más frecuentes.

En este cuadro vemos que el único peligro real de confusión se presenta con la F , ya que el mismo símbolo y nombre pueden ser aplicados a dos funciones distintas.

Normalizados		Otros	
Símbolo	Nombre	Símbolo	Nombre
U	Energía interna	E	Energía
H	Entalpía	I, J	Calor contenido, calor total
F	Energía libre	A	Función de trabajo, función de Helmholtz
G	Entalpía libre	F	Energía libre, función de Gibbs

2.11 Fórmulas de Thomson. Fórmulas de Maxwell

La relación (2.5.2), que tan útil nos ha sido para investigar el equilibrio, en su forma general no sirve para deducir ecuaciones entre funciones de estado, ya que se trata de una inecuación. Hay que notar que dicha fórmula es aplicable a un sistema cerrado, que puede o no estar en equilibrio y sólo puede realizar trabajo de expansión. Cuando el sistema se encuentra además en *equilibrio interno y está en equilibrio mecánico y térmico con su ambiente*, todos los procesos que experimentará serán reversibles y la fórmula (2.5.2) se verificará con el signo de igualdad. Hay un caso simple en el que se dan estas circunstancias; es el de un *sistema homogéneo y cerrado, químicamente inerte, en equilibrio mecánico y térmico con su ambiente*, ya que todo sistema homogéneo y químicamente inerte se encuentra siempre en equilibrio termodinámico y sólo puede hacer trabajo de expansión. En tal caso, (2.5.1) se convierte en

$$TdS = \delta Q_{\text{rev}} = dU + pdV \quad (2.11.1)$$

o también, al despejar dU ,

$$dU = TdS - pdV \quad (2.11.2)$$

que expresa dU en función de dS y dV .

El resultado (2.11.2) indica que la entropía y el volumen son las dos variables naturales para determinar la energía interna. Por otra parte, confirma termodinámicamente que *el estado de un sistema homogéneo y cerrado*, que satisfaga las condiciones anteriores, *queda determinado por dos variables*.

Si diferenciamos las ecuaciones de definición de H , F y G y aplicamos (2.11.2), obtendremos expresiones análogas para sus respectivas diferenciales:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (2.11.3)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (2.11.4)$$

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp \quad (2.11.5)$$

Las cuatro ecuaciones precedentes son fundamentales en Termodinámica y de ellas vamos a deducir enseguida otras muy útiles. Conviene observar que identifiquen las dos variables naturales para determinar cada función termodinámica. Es frecuente que se necesite tomar un par de variables distinto para expresar alguna de estas funciones; en tal caso sólo se precisa realizar el cambio de variables adecuado, problema matemático que no presenta dificultad alguna.

Se obtiene una primera familia de relaciones al expresar que, como las cuatro ecuaciones son diferenciales totales exactas, los coeficientes de las diferenciales de

sus segundos miembros han de ser iguales a las derivadas parciales de las funciones cuya diferencial aparece en los primeros miembros:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (2.11.6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (2.11.7)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (2.11.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.11.9)$$

De todas éstas, las más utilizadas suelen ser las (2.11.8) y (2.11.9), porque sirven para calcular las variaciones de F y G con T y V o p . Con la segunda de las (2.11.9), por ejemplo, se pueden determinar los cambios de G con la presión, a temperatura constante:

$$[\Delta G]_T = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (2.11.10)$$

integral que se puede calcular en cuanto se conozca la ecuación de estado del sistema homogéneo en estudio. En el caso de un gas ideal se tendría

$$[\Delta G]_T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.11.11)$$

En las ecuaciones de definición de F y G (2.5.4) y (2.5.7) podemos sustituir S por los valores que dan las primeras de las ecuaciones (2.11.8) y (2.11.9):

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (2.11.12)$$

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (2.11.13)$$

Fórmulas de Thomson

Estas son las llamadas *fórmulas de Thomson*, que permiten determinar F y G en función de U o H y de los coeficientes de temperatura de F o G .

Veamos ahora cómo se obtiene otra importante familia de ecuaciones. Consideremos, por ejemplo, las ecuaciones (2.11.6). Si derivamos parcialmente la primera respecto de V y la segunda respecto de S , en ambos casos obtenemos $(\partial^2 U / (\partial S \partial V))$, ya que la derivación goza de la propiedad conmutativa, y los dos resultados han de ser iguales:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \quad (2.11.14)$$

A este resultado habríamos llegado directamente por aplicación de la *condición de Schwartz*, de igualdad de las derivadas parciales cruzadas de los coeficientes de una diferencial total exacta. Análogamente, de las fórmulas (2.11.7), (2.11.8) y (2.11.9) se deduce:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (2.11.15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.11.16)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.11.17)$$

Las cuatro ecuaciones (2.11.14) a (2.11.17) que acabamos de obtener se llaman *fórmulas de Maxwell*. Las más utilizadas suelen ser las dos últimas, que permiten sustituir derivadas parciales de la entropía por derivadas calculables con la ecuación de estado del sistema.

Fórmulas de Maxwell

Cálculos termoquímicos

3 CÁLCULOS TERMOQUÍMICOS

3.1 Avance de reacción

La representación usual de una reacción tiene la forma siguiente:

$$\sum_j \alpha_j R_j = \sum_k \beta_k P_k \quad (3.1.1)$$

en donde R_j y P_k simbolizan reactivos y productos respectivamente, y α_j y β_j los coeficientes estequiométricos necesarios para equilibrar la reacción. Podemos dar una forma más compacta y manejable a esta expresión si introducimos unos coeficientes ν tales que

$$\left. \begin{aligned} \nu_j &\equiv -\alpha_j \quad \nu_j \\ \nu_k &\equiv -\beta_k \quad \nu_k \end{aligned} \right\} \quad (3.1.2)$$

y representamos reactivos y productos con un símbolo común B_i . Entonces (3.1.1) se convierte en

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad (3.1.3)$$

En esta expresión los reactivos se caracterizan por tener coeficientes ν_i negativos y los productos por tenerlos positivos. Esto corresponde al hecho de que, cuando la reacción (3.1.1) avanza de izquierda a derecha, se consumen reactivos y se forman productos en proporción a sus respectivos *coeficientes estequiométricos*. El paso de (3.1.1) a (3.1.3) es muy simple, ya que se limita a cambiar de signo los coeficientes estequiométricos de los reactivos. Hay que observar que los coeficientes α , β , y ν son *puros números*, sin dimensiones.

Coefficientes
Estequiométricos

Consideremos ahora una reacción genérica, representada en la forma (3.1.3). Si la reacción experimenta un progreso infinitamente pequeño, habrá proporcionalidad entre las variaciones dn_i de las cantidades de materia de las especies B_i y sus coeficientes ν_i :

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots = d\xi \quad (3.1.4)$$

en donde hemos representado el coeficiente de proporcionalidad por $d\xi$, que denominaremos *avance elemental de la reacción*. Como las dn_i se miden en moles y los coeficientes ν_i son puros números, $d\xi$ tendrá las dimensiones del mol. De (3.1.4) se desprende que

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \forall i \quad (3.1.5)$$

y también, al integrar,

$$n_i = n_{i,0} + \int_0^\xi \nu_i d\xi = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad (3.1.6)$$

en donde $n_{i,0}$ es la cantidad inicial de la especie genérica B_i , cuando $\xi = 0$. De aquí se deduce que

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} \quad \forall i \quad (3.1.7)$$

Avance de Reacción

Inicialmente, el *avance de reacción* ξ es nulo y va aumentando progresivamente conforme avanza la reacción. Conocidas las $n_{i,0}$ iniciales del sistema, basta con la *única variable* ξ para *determinar todas las* n_i mediante (3.1.6).

Supuesto que haya cantidades suficientes de los demás reactivos, el reactivo genérico B_i se agotará cuando se haga $n_i = 0$ y de (3.1.7) deducimos que tal cosa ocurrirá cuando

$$\xi = -\frac{n_{i,0}}{\nu_i} = \xi_{\text{lim},i} \quad (3.1.8)$$

Reactivo Limitador

$\xi_{\text{lim},i}$ es siempre positivo, ya que la ν_i de todo reactivo es negativa. Aquel reactivo al que corresponda una $\xi_{\text{lim},i}$ menor será el que se agote primero y hará materialmente imposible todo progreso ulterior de la reacción. Ese reactivo recibe el nombre de reactivo limitador o limitante l y determina el valor máximo posible de ξ , que será

$$\xi_{\text{max}} = -\frac{n_{l,0}}{\nu_l} \quad (3.1.9)$$

Grado de Reacción

El grado de reacción se define como

$$\epsilon = \frac{\xi_{l,0}}{\xi_{\text{max}}} \quad (3.1.10)$$

A consecuencia de esta definición, ϵ es un número (adimensional) comprendido entre 0 (en el estado inicial) y 1 (al agotarse el reactivo limitador). Si sustituimos

ξ por su valor expresado por (3.1.7) (referida al reactivo limitador) y ξ_{max} por el que da (3.1.9), obtenemos

$$\epsilon = \frac{n_{l,o} - n_l}{n_{l,o}} \quad (3.1.11)$$

resultado que indica que *el grado de reacción es la cantidad relativa de reactivo limitador consumida*, referida a su cantidad inicial. Según que se trate de una reacción de disociación, de formación, de ionización, etc..., se da a ξ el nombre de grado de disociación, de formación, de ionización, etc...

3.2 Calor de reacción. Ley de Hess

El calor intercambiado en una reacción química, o calor de reacción, viene expresado como el incremento de una función de estado. Según las condiciones bajo las que se desarrolla una reacción, cabe definir:

- Calor cedido a volumen constante: es igual a la disminución de la energía interna del sistema debida a la reacción (denominada energía interna de reacción):

$$q_v = -\Delta U_r \quad (V = cte) \quad (3.2.1)$$

- Calor cedido a presión constante: es igual a la disminución de la entalpía del sistema debida a la reacción (denominada entalpía de reacción):

$$q_p = -\Delta H_r \quad (p = cte) \quad (3.2.2)$$

Como frecuentemente se estudian procesos a presión constante, la expresión más utilizada es la (3.2.2). Es fácil pasar de una a otra mediante la ecuación

$$\Delta H_r = -\Delta U_r + RT \Delta v_{gas} \quad (3.2.3)$$

en donde Δv_{gas} se refiere sólo a las sustancias que intervengan en estado gaseoso, pues son las únicas que contribuyen significativamente al término $p\Delta V$ que diferencia los cambios de entalpía y energía interna.

En los cálculos termoquímicos, para evitar cualquier confusión de signos, es muy aconsejable limitarse a manejar ΔH y ΔU que proporcionan una lectura directa del balance de energía en la transformación, ya que no son más que la diferencia entre los valores de cada función antes y después de producirse la reacción. En particular, cuando reactivos y productos se encuentran en proporciones estequiométricas (los reactivos, estado inicial, se transforman totalmente en productos, estado final) será

$$\Delta H = H_p - H_R \quad (3.2.4)$$

Avance de Reacción

Energía interna de Reacción (V_r)

Entalpía de Reacción (H_r)

Se denominan endotérmicas las reacciones en las que se verifica $\Delta H > 0$, mientras que son exotérmicas aquéllas para las que $\Delta H < 0$. Si se mantiene el sistema en contacto calorífico con el ambiente, que lo mantiene a temperatura constante, una reacción endotérmica producirá un flujo de calor hacia el sistema, mientras que una reacción exotérmica provocará una cesión de calor a su entorno.

Al estar determinados los calores de reacción por incrementos de funciones de estado, resulta que el calor que se transfiere en el cambio químico es independiente del camino seguido, y depende sólo de los estados inicial y final. Así, siempre que los reactivos iniciales estén en las mismas condiciones físicas y químicas y se llegue a los mismos productos finales, el ΔH será el mismo tanto si se trata de una transformación directa como si se llega a los productos a través de una serie de reacciones. Esta consecuencia evidente del Primer Principio es la Ley de Hess, a veces denominada "ley de los estados inicial y final". Veamos su expresión analítica:

Supongamos que una cierta reacción es la resultante de una serie de reacciones de la forma (3.1.3), cuyas respectivas entalpías de reacción ΔH_{rj} ($j=1,2, \dots$) se conocen. Si la ecuación de la reacción resultante es una combinación lineal de la forma

$$\sum_j \lambda_j \left(\sum_i \nu_i B_i \right) = \sum_j \sum_i \lambda_j \nu_i B_i = 0 \quad (3.2.5)$$

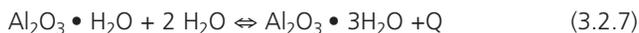
en donde λ_j es el coeficiente que multiplica la reacción genérica j , el ΔH_r de la reacción resultante quedará determinado por la siguiente expresión:

$$\Delta H_r = \sum_j \lambda_j \Delta H_{rj} \quad (3.2.6)$$

esto es una combinación lineal de la misma forma que condujo a la reacción resultante.

Ejemplo. En una experiencia a 25 °C y 1 atm se observa que la boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en presencia de agua pura reacciona espontáneamente para formar gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). El calor desprendido en la reacción de 1,2 g de boehmita es de 217,4 J. Se desea calcular la entalpía de reacción molar.

La reacción que tiene lugar es:



siendo Q el calor desprendido, que según los datos es: $217,4 \text{ cal}/(1,2 \text{ g})=181,2 \text{ J/g}$. Para poder pasar a J/mol necesitamos considerar el peso molecular de la boehmita que por su composición es:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 27 \cdot 2 + 16 \cdot 3 + (1 \cdot 2 + 16) = 120\text{g/mol}, \quad (3.2.7)$$

luego el calor de reacción molar es:

$$Q = 181,2 \text{ J/g} \cdot 120 \text{ g/mol} = 21\,744 \text{ J/mol}, \quad (3.2.8)$$

y por tanto la entalpía de reacción es:

$$\Delta H_r = -21\,744 \text{ J/mol}, \quad (3.2.9)$$

3.3 Cálculos termoquímicos

Estado normal, estado de referencia o estado estándar de una sustancia a la temperatura T del sistema es el de su forma pura más estable a dicha temperatura y a una presión prefijada (la presión normal es 1 bar). Los datos de las diversas sustancias se encuentran tabulados a la temperatura convencional de 298,15 K (25 °C). El estado normal de un elemento químico a 25 °C es aquél en que es estable a la temperatura convencional de 25 °C y la presión normal de 1 bar. A este estado se le asigna, por convenio, entalpía nula.

Estado Normal

Cuando los compuestos que intervienen en una reacción química están en estado normal, la entalpía de reacción se representa mediante $\Delta H_{r,298}^\circ$, que es el incremento de entalpía normal o la entalpía normal de reacción a 25 °C.

Existen tablas termodinámicas muy completas que ofrecen datos de calores de reacción correspondientes a distintos tipos de reacciones, como las de formación o combustión. Aplicando la Ley de Hess se comprueba que puede obtenerse el ΔH_r de cualquier reacción química restando las entalpías de formación normales de los reactivos de las entalpías de formación normales de los productos:

Entalpías de Formación

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (3.3.1)$$

en donde $\Delta H_{f,i}^\circ$ representa la entalpía de formación normal de la especie química genérica i (reactivo o producto).

Puesto que los coeficientes estequiométricos ν_i son puros números, las dimensiones de ΔH_r° son las mismas que las de $\Delta H_{f,i}^\circ$, es decir, energía/mol. Los coeficientes ν_i nos proporcionan los números de moles de reactivos y productos de una reacción. Es evidente que ΔH_r° depende de cómo se escriba la reacción, ya que si todos los ν_i se multiplican por un mismo factor λ , el ΔH_r° de la reacción resultante será λ veces el de la reacción original. El factor mol^{-1} en ΔH_r° indica que la variación de entalpía se refiere a un avance $\xi = 1 \text{ mol}$.

Es fácil determinar el valor de la entalpía molar normal de una sustancia a una temperatura cualquiera T . Basta integrar la expresión de la capacidad calorífica a presión constante, referida a un mol, entre la temperatura convencional de $298,15\text{ K}$ y T , sumándole la entalpía de formación normal a $298,15\text{ K}$:

$$H_m^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ + \int_{298,15\text{ K}}^T C_p dT \quad (3.3.2)$$

Se dispone así de una expresión para la entalpía molar normal, basada en el mismo criterio que las de formación, esto es asignando entalpía nula a los elementos a la temperatura convencional de $298,15\text{ K}$. Conviene observar que el primer término del segundo miembro representa la parte química de la entalpía, mientras que el segundo refleja la parte puramente física, debida a la diferencia entre la temperatura T y la convencional.

Aplicando (3.3.2) a dos temperaturas T_1 y T_2 se puede obtener el cambio de entalpía (puramente físico) de una sustancia debido al paso desde T_1 a T_2 :

$$\Delta H_m^\circ = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3.3.3)$$

Además de los calores o entalpías de formación, se dispone también de abundantes datos de calores de combustión. Dado que los productos de combustión son los mismos tanto para reactivos como productos, también puede obtenerse el ΔH_r° de cualquier reacción química restando la entalpía de combustión de los productos de la entalpía de combustión de los reactivos. Análogamente a (3.3.1), se puede escribir

$$\Delta H_r^\circ = -\sum_i \nu_i \Delta H_{C,i}^\circ \quad (3.3.4)$$

en donde $\Delta H_{C,i}^\circ$ representa la entalpía de combustión normal de la especie genérica i . No hay que olvidar en los cálculos la diferencia de signo existente entre (3.3.1) y (3.3.4).

Calor de Transformación

Los cambios de estado de agregación y las transiciones de forma cristalina ocasionan también intercambios energéticos en forma de calor. Se denomina calor de transformación al calor absorbido o cedido por una sustancia pura en el transcurso de un proceso de esa clase. Los calores de transformación son de naturaleza física, ya que durante tales procesos no se forman nuevas especies químicas. *Si se mantiene constante la presión del sistema, la temperatura de éste también permanecerá constante durante la transformación.*

Son calores de transformación, por ejemplo, los calores de vaporización, *fusión* y *sublimación*. Cuando se suministra calor a un sólido se llega a alcanzar su temperatura de fusión y si se le sigue aportando calor, el sólido funde. El calor suministrado durante el proceso de fusión es un calor de transformación (*calor de fusión*). Igualmente, al suministrar calor a un líquido, el calor aportado para conseguir la vaporización del líquido es el *calor de vaporización*.

Los calores de transformación pueden referirse a la unidad de cantidad de sustancia. En tal caso, las unidades usuales son J mol^{-1} o kJ mol^{-1} . Habida cuenta de la naturaleza física de las transformaciones, en muchos casos es preferible referirlos a la unidad de masa, expresándolos en tal caso en J kg^{-1} o kJ kg^{-1} . Como los procesos de fusión, vaporización y sublimación son endotérmicos, los ΔH correspondientes son positivos. Por este motivo, y para manejar cantidades positivas, se asigna a los calores de transformación *el mismo signo* que los ΔH .

3.4 Efecto de la temperatura. Ecuaciones de Kirchhoff

Cuando las reacciones tienen lugar a la *temperatura convencional* de 25°C , podemos calcular las entalpías de reacción empleando datos tabulados y siguiendo alguno de los procedimientos precedentes. Sin embargo, muchas reacciones no tienen lugar a esa temperatura y es necesario conocer la entalpía de reacción a otra u otras temperaturas diferentes.

Si se dispone de datos (entalpías de formación, combustión) para las temperaturas deseadas, se aplican los mismos algoritmos, ya que son aplicables para estados normales a cualquier temperatura. Sin embargo no es frecuente disponer de todos esos datos a distintas temperaturas y hay que resolver el problema del cálculo de la entalpía de reacción a una cierta temperatura, conocido su valor para otra temperatura, que suele ser 25°C .

El procedimiento básico es muy simple. Se empieza por expresar el ΔH_r de una reacción formulada como (3.1.3):

$$\Delta H_r^\circ = - \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ \quad (3.4.1)$$

en donde $H_{m,i}^\circ$ es la entalpía molar normal de la sustancia genérica i a la temperatura T , determinada por (3.3.2). Al derivar esta expresión respecto de T a p constante obtenemos

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_{m,i}^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (3.4.2)$$

Si recordamos la definición de la *capacidad calorífica a presión constante*, al estar referidas las entalpías $H_{m,i}^{\circ}$ a un mol, podemos sustituir las derivadas del segundo miembro por los *calores molares a presión constante* $C_{p,i}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (3.4.3)$$

y llamando ΔC_p al segundo miembro, por aplicación del formalismo (3.1.3),

$$\Delta C_p = - \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (3.4.4)$$

llegamos a

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p \quad (3.4.5)$$

Análogamente, si la reacción tuviera lugar a volumen constante, (3.4.5) quedaría sustituida por

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^{\circ}}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v \quad (3.4.6)$$

Ecuaciones de Kirchhoff

Las expresiones (3.4.5) y (3.4.6) se denominan ecuaciones de Kirchhoff y establecen la variación de los calores de reacción a presión constante o a volumen constante con la temperatura.

En la práctica interesa integrar estas ecuaciones para su aplicación. Al integrar (3.4.5) a *presión constante*, entre las temperaturas T_1 y T_2 , obtenemos

$$\Delta H_{r,T_2}^{\circ} = \Delta H_{r,T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \quad (3.4.7)$$

importante ecuación que da la respuesta al problema planteado.

Para la aplicación práctica de esta expresión es necesario conocer ΔC_p en función de T . Existen tablas que proporcionan los calores molares de las sustancias en forma de series potenciales:

$$C_p = \cdot a + bT + cT^2 + \dots \quad (3.4.8)$$

en las que los coeficientes a , b , c , ... toman valores progresivamente menores, por lo que suele obtenerse suficiente aproximación tomando los dos o tres primeros términos. Al sustituir en (3.4.7) las expresiones del tipo (3.4.8) para cada sustancia y agrupar según potencias de T , se obtiene

$$\Delta H_{r,T_2}^{\circ} - \Delta H_{r,T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} (A + BT + CT^2 + \dots) dT = \left[AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3 + \dots \right]_{T_1}^{T_2} \quad (3.4.9)$$

es decir,

$$\Delta H_{r,T_2}^{\circ} - \Delta H_{r,T_1}^{\circ} = A(T_2 - T_1) + \left(\frac{1}{2}\right)B(T_2^2 - T_1^2) + \left(\frac{1}{3}\right)C(T_2^3 - T_1^3) + \dots \quad (3.4.10)$$

que resuelve totalmente el problema.

Ley de acción de masas

4 LEY DE ACCIÓN DE MASAS

4.1 Introducción

Comencemos con unas cuestiones de gran interés: ¿Se puede saber si dos sustancias reaccionarán entre sí al mezclarse bajo unas condiciones de presión y temperatura conocidas? Y si reaccionan, ¿es posible predecir qué concentraciones finales se obtendrán?

La ley de acción de masas estudia estos procesos y sirve para contestar las preguntas planteadas.

Se ha verificado experimentalmente que toda reacción reversible, para unas condiciones de presión y temperatura dadas, tenderá a establecer una relación constante entre las concentraciones de productos y reactivos. En dicho instante se dice que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Se siguen produciendo reacciones constantemente, pero en igual magnitud hacia uno y otro lado de la reacción.

En el estudio del equilibrio, si nos referimos a un sistema cerrado a temperatura y presión constantes en el que la única transformación posible sea una cierta *reacción química*, hay que investigar los mínimos de su entalpía libre G en dichas circunstancias. Por este motivo, antes de iniciar el análisis, tendremos que establecer un formalismo para expresar los cambios de la entalpía libre y, en general, de las propiedades extensivas del sistema, en función del avance ξ de la reacción.

Se trata de formular los cambios de una función extensiva Y cualquiera del sistema cuando se produce en él una cierta reacción, definida por (4.1.3.), a temperatura y presión constantes.

Se puede escribir para toda transformación elemental a temperatura y presión constantes:

$$dY = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (4.1.1)$$

Pero las dn_i vienen determinadas por (4.1.5)

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (4.1.2)$$

y la derivada parcial, según la definición (4.8.3) es la función molar parcial Y_i , luego la expresión anterior se convierte en

$$dY = \sum_i Y_i \nu_i d\xi \quad (4.1.4)$$

y, si definimos el *incremento de Y según la reacción*, o "*Y de reacción*", mediante

$$\Delta Y_r = \sum_i \nu_i Y_i, \quad (4.1.5)$$

(4.1.4) toma la forma más compacta siguiente:

$$dY = \Delta Y_r d\xi \quad (4.1.6)$$

o también,

$$\frac{dY}{d\xi} = \Delta Y_r. \quad (4.1.7)$$

Este resultado expresa la "variación instantánea" de Y por unidad de avance de reacción. También puede decirse que representa el cambio de Y por incremento unidad de ξ , esto es cuando los cambios experimentados por las n_i son numéricamente iguales a sus respectivos coeficientes ν_i , si el sistema es tan grande como para que ese avance produzca una alteración despreciable en su composición.

4.2 Condición de equilibrio para una reacción química

Continuamos con el estudio de un sistema cerrado a temperatura y *presión constantes* en el que se produce un avance elemental $d\xi$ de una reacción (4.1.3).

Como sólo son posibles aquellas reacciones que disminuyan la entalpía libre ($[dG]_{T,p} = 0$), al aplicar (4.1.1) a la entalpía libre, teniendo en cuenta (4.9.2) y (4.1.5)

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \Delta G_r d\xi = 0 \quad (4.2.2)$$

y aplicando (4.1.5)

$$dG = \Delta G_r d\xi = 0 \quad (4.2.3)$$

Ya que $[dG]_{T,p} = 0$, el equilibrio se produce cuando $dG = 0$ y, como $d\xi$ es arbitraria, la ecuación (4.2.3) obliga a que:

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.2.4)$$

Condición de Equilibrio

que es la condición de equilibrio para una reacción química genérica, de la forma (4.1.3).

Cuando $\Delta G_r \dots 0$, no existirá equilibrio y, según (4.2.3), tendrá que ser $dG < 0$. Si $\Delta G_r < 0$, dicha fórmula obliga a que sea $d\xi > 0$, luego la *reacción progresará*. Si $\Delta G_r > 0$, tendrá que ser $d\xi < 0$ y la *reacción retrocederá*.

Cuando se aplique la condición de equilibrio (4.2.4) a un *sistema heterogéneo*, no es preciso emplear una notación de dobles índices (para identificar componentes y fases). Si el sistema se encuentra *en equilibrio*, el potencial químico de todo componente i tendrá un mismo valor μ_i en cualquiera de las fases y quedará identificado, pues, por sólo el subíndice.

Conviene advertir aquí que el *teorema de Gibbs* ($\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\alpha = \dots = \mu_i^f$ (...i)) puede ser considerado como un caso particular de (4.2.4), aplicado a reacciones que consistan en el paso de componente genérico i de una fase a otra.

Si son posibles simultáneamente varias reacciones en el sistema, para cada reacción genérica j se verificará (4.1.5) y, en consecuencia, la dn_i de cada componente verificará

$$dn_i = \sum_j \nu_{ij} d\xi_j \quad (4.2.5)$$

y (4.2.4) se convertirá en

$$dG_i = \sum_j \sum_i \nu_{ij} \mu_i d\xi_j = \sum_j \Delta G_{r,j} d\xi_j = 0 \quad (4.2.6)$$

Como las ξ_j son arbitrarias, esta expresión se ha de anular idénticamente y se satisfará, por tanto, (4.2.4) para cada una de las reacciones.

4.3 Afinidad de una reacción

Afinidad

Acabamos de comprobar que, siempre que el ΔG_r de una reacción es negativo, la reacción tiende a progresar. Este hecho nos sugiere expresar mediante $-\Delta G_r$ la *tendencia de una cierta reacción a producirse espontáneamente, o afinidad de la reacción*.

La afinidad es la *fuerza motriz* de una reacción. Esto no significa que, necesariamente, una mayor afinidad signifique mayor velocidad de reacción. La velocidad de una reacción depende de su afinidad y de la resistencia o las barreras que se opongan a su avance.

Es interesante establecer una *relación termodinámica entre la afinidad y el calor de reacción*. Para ello vamos a intentar expresar ΔG_r en función de ΔH_r .

Como

$$G_i = H_i - TS_i \quad (4.3.1)$$

y

$$(\dots G_i / \dots T)_p = -S_i \quad (4.3.2)$$

se deduce que

$$\mu_i = H_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p, \quad (4.3.3)$$

formalmente análoga a la *fórmula de Thomson* (1.11.13).

Si expresamos ΔG_r mediante la definición (4.1.5) y aplicamos (4.3.3), se obtiene

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_{ij} \mu_i = \sum_i \nu_i H_i + T \left(\frac{\partial \sum_i \nu_i \mu_i}{\partial T} \right), \quad (4.3.4)$$

que equivale, por aplicación de (4.1.5) y (1.9.1) a

$$\Delta G_r = \Delta H_r + T \left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} \right)_p. \quad (4.3.5)$$

Esta es la llamada *ecuación de Gibbs-Helmholtz*, de aplicación muy frecuente en Termodinámica Química.

Puede darse a (4.3.5) una forma que suele facilitar su aplicación. Si derivamos el cociente $\Delta G_r/T$, resulta

$$\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial T} = \frac{T \frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} - \Delta G_r}{T^2}; \quad (4.3.6)$$

y si lo aplicamos a (4.3.5),

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H_r}{T^2}. \quad (4.3.7)$$

Todavía podemos hallar otra forma, que es muy útil en las representaciones gráficas. Como se verifica

$$\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \left(-\frac{1}{T^2} \right), \quad (4.3.8)$$

al sustituir en (4.3.7) resulta

$$\left. \frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = \Delta H_r. \quad (4.3.9)$$

Esta ecuación indica que, si se representa gráficamente $\Delta G_r/T$, en función de $1/T$, la pendiente de la tangente a la curva obtenida es precisamente ΔH_r . Como es frecuente que el calor de reacción varíe relativamente poco con la temperatura, la curva suele aproximarse a una recta en intervalos moderados de dicha variable.

A partir de (4.3.1), se deduce también fácilmente que

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r, \quad (4.3.10)$$

que tiene la misma forma que la definición de G , (1.5.7), y es equivalente a la ecuación de Gibbs-Helmholtz (4.3.5). Su empleo es inmediato cuando se conoce el ΔS_r de la reacción.

4.4 Fugacidad y actividad de un componente

La condición de equilibrio para una reacción química viene expresada mediante (4.2.4) como una ecuación lineal muy simple en los potenciales químicos de las sustancias que intervienen en la reacción. Para facilitar la aplicación práctica de dicha condición, es necesario formular los potenciales químicos en función de propiedades cuyo conocimiento o determinación sean más fáciles o inmediatos. Eso es muy simple en el caso de un *gas ideal puro*. Por aplicación de la ecuación termodinámica

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp \quad (4.4.1)$$

y de la ecuación de estado del gas ideal, podemos escribir, a temperatura constante,

$$d\mu = dG_m = V_m dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p, \quad (4.4.2)$$

que determina la variación elemental de μ a temperatura constante, en función de p .

Cuando el gas forma parte de una *mezcla gaseosa ideal*, el resultado es formalmente el mismo. En efecto, supongamos que la mezcla gaseosa se encuentra en equilibrio con el gas genérico i puro, contenido en un depósito separado de la mezcla por una *membrana semipermeable*, que sólo deja pasar el gas i (figura 4.4.1). Evidentemente, habrá equilibrio cuando la presión parcial p_i del gas en la mezcla sea igual a la existente del lado del gas puro. Pero también habrá de cumplirse el *teorema de Gibbs*

$$\mu_i^2 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\alpha = \dots = \mu_i^f (\mu_i) \quad (4.4.3)$$

para dicho gas, su potencial químico en la mezcla será igual al del gas puro y seguirá, por tanto, (4.4.2):

$$d\mu_i = RT \ln p_i \quad (T = \text{Cte.}) \quad (4.4.4)$$

Si integramos esta expresión entre los estados (T, p_i°) y (T, p_i) , obtenemos

$$\mu_i = \mu_i^\circ (T, p_i^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}, \quad (4.4.5)$$



Figura 4.4.1

en donde p_i° es una *presión normal, de referencia, o "standard"*, generalmente igual a 1 bar (ó 1 atm), y μ_i° el *potencial químico normal* del gas i a la presión normal p_i° y la temperatura T del sistema. Obsérvese que el *estado normal* se toma siempre a la temperatura T del sistema y a una presión p_i° arbitraria, que se podrá elegir según convenga.

Como gracias a (4.4.5) se simplifica notablemente la formulación de los equilibrios en sistemas gaseosos ideales, interesaría conservar su forma para cualquier componente de cualquier fase. Para ello se define una nueva *propiedad intensiva*, denominada fugacidad f_i de un componente i de una fase cualquiera mediante una relación de la misma forma que (4.4.4):

$$d\mu_i = RTd\ln f_i \quad (T = \text{Cte.}) . \quad (4.4.6)$$

Si, análogamente al caso del gas ideal, integramos (4.4.6) entre los estados (T, f_i^0) y (T, f_i) , obtenemos una fórmula análoga a (4.4.5):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} . \quad (4.4.7)$$

Esta expresión determina μ_i como función monótona creciente de f_i . La función inversa $f_i(\mu_i)$, en consecuencia, también será *monótona creciente*. Todo componente tiende a *escapar* de las fases en que es mayor su potencial químico; por tanto, μ_i , o cualquier función monótona creciente de μ_i , tal como f_i , sirve para medir la *tendencia al escape* del componente i .

Se define la actividad a_i del componente i como el cociente entre su fugacidad f_i y la normal f_i^0 :

$$a_i = f_i/f_i^0 . \quad (4.4.8)$$

Al introducir esta definición en (4.4.7), resulta

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (T = \text{Cte.}) . \quad (4.4.9)$$

Al *potencial químico normal* μ_i^0 le corresponderá, evidentemente, una *actividad unidad*.

La expresión (4.4.9) se toma como *definición de la actividad a_i de cualquier componente de cualquier fase*, sea o no gaseosa. Mediante ella se puede sustituir el potencial químico μ_i por la actividad a_i , lo cual conduce, como veremos, a una notable simplificación formal de los cálculos de equilibrio.

Dada la analogía existente entre (4.4.4) y (4.4.6), se asigna a la *fugacidad* las dimensiones de una *presión*, ya que, en cierto modo, representa una "presión generalizada". La *actividad*, por el contrario, es un puro *número* adimensional.

Si para los componentes de una mezcla gaseosa ideal tomamos como presión normal la p de la mezcla, como $p_i/p = x_i$, (4.4.5) se convertirá en

$$\mu_i = \mu_i^\circ + (T p) + RT \ln x_i. \quad (4.4.10)$$

Esto significa que, si se toma el estado normal (T, p) , la actividad de todo componente de una mezcla gaseosa ideal es igual a su fracción molar.

En el caso de las disoluciones condensadas (líquidas o sólidas), afirmaremos que un componente tiene *comportamiento ideal*, si verifica la misma relación (4.4.10) que los gases ideales, esto es si *su actividad es igual a su fracción molar*.

Dada la poca compresibilidad de estas disoluciones, importa poco que el estado normal se tome a la presión p del sistema o a otra prefijada p° que no sea muy diferente.

Más adelante veremos que, en ciertas circunstancias, el comportamiento de muchos componentes se aproxima bastante al ideal descrito por (4.4.10), expresión que determinará entonces aproximadamente los potenciales químicos respectivos. Cuando todos los componentes de una fase siguen (4.4.10), se dice que la fase es ideal. Es fácil establecer una conexión entre (4.4.9) y (4.4.10); basta para ello introducir un factor de corrección adecuado en el argumento del logaritmo. Entonces, todo componente verificará

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (\gamma_i x_i), \quad (4.4.11)$$

en donde el coeficiente de actividad γ_i se define mediante

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (4.4.12)$$

El coeficiente de actividad mide cuánto se desvía un componente del comportamiento ideal. Su valor será la unidad cuando el comportamiento sea efectivamente ideal.

4.5 Estados normales

En principio, la elección del estado normal es arbitraria, ya que afecta sólo al valor numérico de la actividad y al término constante μ_i° del segundo miembro de (4.4.9), pero no a sus relaciones con otras propiedades. Se comprende que es fundamental una elección adecuada del estado normal de cada componente para facilitar los cálculos en que intervenga su potencial químico. Por este motivo vamos a examinar ahora esta cuestión.

Coeficiente
de Actividad

Se suelen preferir aquellos estados que proporcionen valores numéricos convenientes a las actividades. Según la aplicación de que se trate, se pueden utilizar diversos estados normales para una misma sustancia; es importante, sin embargo, mantener un mismo estado normal a lo largo de una misma serie de cálculos. En todos los casos, tiene que estar claramente determinado el estado normal, porque los valores numéricos de la actividad carecen de significado si no se conoce a qué estado normal están referidos.

Evidentemente, el estado normal de un componente se puede definir de entrada, estipulando sus propiedades termodinámicas según convenga, pero siempre a la temperatura T del sistema. Este es el método directo, que podría pensarse que es el único a primera vista. Existe, no obstante, un método indirecto, que consiste en lo siguiente: A un cierto estado, de potencial químico μ_i^* , se le asigna una actividad de un valor arbitrario a_i^* , que se juzgue conveniente por la razón que sea. Entonces, según (4.4.9), se habrá de verificar

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^* \quad (4.5.1)$$

De aquí podemos despejar μ_i° para el estado normal a que conduce la fijación del par (a_i^*, μ_i^*) :

$$\mu_i^\circ = \mu_i^* - RT \ln a_i^* \quad (4.5.2)$$

y la expresión de μ_i será

$$\mu_i = (\mu_i^* - RT \ln a_i^*) + RT \ln a_i \quad (4.5.3)$$

Enseguida veremos algunos ejemplos de aplicación de este método, al considerar los principales casos posibles de fijación de estados normales.

a) Gases ideales. - En ellos coincide la fugacidad con la presión parcial. Como ya se ha indicado, usualmente se toma como estado normal el del *gas puro a la temperatura T del sistema y la presión $p^\circ = 1 \text{ bar}$ (ó 1 atm)*. De acuerdo con (4.4.8), *la actividad será igual al número que mide la presión parcial del gas cuando se toma como unidad de presión el bar (o la atmósfera)*.

A veces se prefiere como estado normal el del *gas puro a la temperatura y presión del sistema*. En tal caso, *la actividad p_i/p resultará igual a la fracción molar x_i y se verificará (4.4.10)*. Hay que notar que, con esta elección, el estado normal cambiará con la presión del sistema, mientras que con el primer criterio permanece inalterado.

b) Gases reales.- Ahora ya no coincide la fugacidad con la presión. Se plantea, pues, el problema de determinar la fugacidad del gas en función de su presión.

Sabemos que todo gas tiende a comportarse idealmente cuando su presión tiende a cero. Esto nos invita a utilizar el método indirecto con un paso al límite:

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{f_i^*}{p_i} = 1 \quad (4.5.4)$$

De acuerdo con (4.5.2) se verificará

$$\mu_i^0 = \lim_{p_i \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln \frac{f_i^*}{p_i}) = \dots \quad (4.5.5)$$

$$\dots = \lim_{p_i \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln \frac{p_i}{f_i^0}) \quad (4.5.6)$$

Esta expresión determina el estado normal, al que se le asigna una fugacidad de 1 bar (ó 1 atm); se le puede denominar *estado normal referido a gas ideal*.

c) Cuerpos puros condensados (sólidos o líquidos).- Por tratarse de cuerpos puros, el potencial químico coincide con la entalpía libre molar media. Como los volúmenes molares de los cuerpos condensados son relativamente pequeños, ΔG_m es prácticamente despreciable para cambios de presión moderados. En consecuencia se verifica, con gran aproximación,

$$\mu_i = \mu_i^0 = G_m \quad (4.5.7)$$

y la actividad será siempre igual a la unidad. Este hecho simplifica notablemente los cálculos de los equilibrios químicos en que participen sustancias de tal naturaleza.

De acuerdo con la práctica usual, el estado normal se toma habitualmente a la presión de 1 bar (ó 1 atm). A veces se toma la presión p del sistema. Si el cuerpo es muy volátil (presión de vapor mayor que la atmosférica), se fija el estado normal a la presión de vapor correspondiente a la temperatura del sistema.

d) Disoluciones (líquidas o sólidas). - En muchas disoluciones es posible distinguir entre disolvente y soluto. Se suele denominar disolvente al componente en exceso respecto de todos los demás. El disolvente puro, a la misma temperatura que la disolución, tiene el mismo estado de agregación (líquido o sólido) que la disolución. Esto no tiene por qué ocurrir con los solutos, los cuales puros pueden o no encontrarse en el mismo estado de agregación que la disolución (por ejemplo, sustancias sólidas o gaseosas que se disuelven en un líquido).

Para el *disolvente*, se toma como estado normal él mismo *puro*, a la temperatura del sistema y la misma presión que éste, o a la presión fija de 1 bar (ó 1 atm). Para los *solutos*, en cambio, se suele seguir el *método indirecto*, basándose en el hecho de que, cuando la disolución está muy diluída, su comportamiento se aproxima al ideal determinado por (4.4.10). Entonces, cuando la concentración de un soluto tiende a cero, podemos asignarle una actividad igual a la fracción molar:

$$\lim_{\chi_i \rightarrow 0} \frac{a_i^*}{\chi_i} = 1 \quad (4.5.7)$$

Al aplicar la ecuación (4.5.2), resulta

$$\begin{aligned} \mu_i^o &= \lim_{\chi_i \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln a_i^*) = \dots & (4.5.8) \\ &= \lim_{\chi_i \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln \chi_i^*) , \end{aligned}$$

que determina el llamado *estado normal referido a dilución infinita*.

4.6 Ley de acción de masas

Una vez introducida la noción de actividad, podemos volver sobre la *condición de equilibrio químico* (4.2.4) y transformarla con la ayuda de (4.4.9):

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \sum_i (\nu_i \mu_i^o + \nu_i RT \ln a_i) = \dots \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \dots \\ &= \Delta G_r^o + RT \sum_i \nu_i \ln a_i^{vi} = \dots \\ &= \Delta G_r^o + RT \ln \Pi_i a_i^{vi} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (4.6.1)$$

en donde hemos introducido el *incremento de entalpía libre normal de la reacción*:

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (4.6.2)$$

Podemos transformar (4.6.1) de la siguiente forma:

$$\ln = \prod_i \alpha_i^{\nu_i} = - \frac{\Delta G_r^\circ}{RT} \quad (4.6.3)$$

donde el símbolo Π significa productorio (es decir producto de los coeficientes con subíndice i). Al tomar exponenciales en (4.6.3),

$$\ln = \prod_i a_i^{\nu_i} = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}, \quad (4.6.4)$$

Coeficiente
de Reacción

que es la expresión de la *ley de acción de masas*, o L.A.M y que sólo es aplicable en el equilibrio. Para facilitar su comprensión y manejo, daremos el nombre de *cociente de reacción* A_a al productorio del primer miembro:

$$A_a \equiv \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4.6.5)$$

y *constante de equilibrio* K_a al segundo miembro:

$$K_a \equiv e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} \quad (4.6.6)$$

El *cociente de reacción* depende básicamente del estado inicial del sistema y del *avance de reacción* ξ . La *constante de equilibrio*, en cambio, depende de la *temperatura* del sistema y de los estados normales elegidos. Si, como es frecuente, se toman los estados normales a *1 bar* u otra presión fija, distinta de la del sistema, la *constante de equilibrio dependerá* sólo de la temperatura. En cualquier caso, nada tiene que ver la constante de equilibrio con el avance de reacción.

Al hacer uso de las definiciones (4.6.5) y (4.6.6), la expresión (4.6.4) de la L.A.M. se transforma en

$$A_a = K_a \quad (4.6.7)$$

En general, será $A_a = K_a$, salvo si el sistema se encuentra en *equilibrio químico*, en cuyo caso será $A_a = K_a$, y se verificará la L.A.M. Esta ley impone, por tanto, una

condición que ha de satisfacer el cociente de reacción cuando se alcance el equilibrio.

La aplicación de la L.A.M. al estudio de los equilibrios químicos en disoluciones ideales es inmediata. Como entonces las actividades son iguales a las fracciones molares, basta sustituir las a_i por x_i en la expresión (4.6.4) de la L.A.M. para obtener una condición que afecta directamente a la composición del sistema. Gracias a que se pueden expresar todas las x_i en función del avance de reacción ξ , (3.1.6), la L.A.M. proporciona la ecuación que se precisa para determinar el valor que toma ξ en el equilibrio.

Si intervienen *cuerpos condensados puros* en la reacción, como sus actividades son iguales a la unidad, dejan de aparecer explícitamente en el *cociente de reacción*, que puede resultar notablemente simplificado.

A las reacciones entre gases ideales les dedicaremos un tratamiento específico en el apartado 4.8, dada la extensión que requiere y la diversidad de los aspectos que abarca su estudio, por lo frecuente que es el empleo del modelo gaseoso ideal.

Para aplicar la L.A.M. es preciso conocer el ΔG_r° de la reacción en estudio. Esto puede hacerse de varias formas. La más directa se basa en el empleo de las *entalpías libres de formación* de las sustancias que intervienen en la reacción y precisamente a la temperatura del sistema. El formalismo es el mismo de la *ley de Hess en Termoquímica* y se traduce en la siguiente expresión:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ, \quad (4.6.8)$$

que tiene la misma forma que la entalpía de formación normal:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ, \quad (4.6.9)$$

Se dispone de tablas de entalpías libres de formación a la temperatura convencional de 25°C. Mediante ellas es inmediata la determinación del ΔG_r° a 298 K de una reacción y la K_a a la misma temperatura. Como corrientemente la temperatura T del sistema será otra, necesitaremos un procedimiento para el cálculo de la K_a a una temperatura en función de su valor a otra temperatura, cosa que vamos a hacer en el apartado 4.7.

A veces puede hacerse uso de la relación (4.3.10) entre ΔG_r , ΔH_r y ΔS_r . Como ΔG_r° puede determinarse sin problemas con la ayuda de la Termoquímica, si, por alguna razón se conociera o fuera fácil determinar ΔS_r° , se podría calcular inmediatamente

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ. \quad (4.6.10)$$

Como existen tablas de *entropías normales* a la temperatura convencional de 25°C y es fácil el cálculo de los cambios de ΔS_r° con la temperatura, éste es otro camino posible.

Supongamos, por último, que la ecuación de una reacción es combinación lineal de las de otras, tal como plantea la *ley de Hess*. Análogamente a (4.2.6) podemos escribir

$$\Delta G_r^\circ = \sum_j \lambda_j \Delta G_{r,j}^\circ, \quad (4.6.11)$$

y si sustituimos en (4.6.6),

$$K_a = e^{-\sum_j \lambda_j \Delta G_{r,j}^\circ / RT} = \prod_j K_{a,j}^{\lambda_j}, \quad (4.6.12)$$

que determina la K_a de la reacción resultante en función de las $K_{a,j}$ de las que se combinaron. Conviene reparar en la correspondencia formal logarítmica que existe entre (4.6.11) y (4.6.12).

4.7 Variaciones de la constante de equilibrio

Vamos a investigar, en primer lugar, cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura del sistema. Para ello derivaremos respecto de T el logaritmo natural de K_a , que es, evidentemente, el exponente de (4.6.6):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p &= -\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right)\right]_p = \dots \\ &\dots = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_r^\circ}{T}\right)\right]_p \end{aligned} \quad (4.7.1)$$

y si aplicamos la ecuación de *Gibbs-Helmholtz* en su forma (4.3.7), obtenemos

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \quad (4.7.2)$$

que es la ecuación de *van't Hoff*. Si la integramos entre las temperaturas T_1 y T_2 , resulta

$$\ln \frac{K_{a,2}}{K_{a,1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^\circ dT}{RT^2} \quad (4.7.3)$$

La expresión de ΔH_r° en función de la temperatura se obtiene mediante

$$\Delta H_r^\circ = M + AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3 + \dots \quad (4.7.4)$$

consecuencia de la ecuación de *Kirchhoff*

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (4.7.5)$$

Así pues, conocido el valor de K_a (o de ΔG_r°) a una cierta temperatura T_1 , se puede calcular su valor a otra temperatura T_2 utilizando exclusivamente los mismos datos empleados en Termoquímica.

Como los estados normales se toman usualmente a la presión fija de *1 bar* (ó *1 atm*), *la constante de equilibrio no dependerá de la presión del sistema*. En el caso en que se tomen los estados normales a la presión p del sistema, podemos investigar los cambios de K_a por derivación de $\ln K_a$ respecto de p , análogamente al caso anterior:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T &= - \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} \right) \right]_T = \dots & (4.7.6) \\ &= - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_r^\circ}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

Con la ayuda de

$$(\dots G_i / \dots p)_T = V_i \quad (4.7.7)$$

podemos transformar la última derivada como sigue:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G_r^\circ}{\partial p} \right)_T &= \sum_i v_i \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial p} \right)_T = \dots & (4.7.8) \\ &= \sum_i v_i V_i^\circ = \Delta V_r^\circ \end{aligned}$$

que resuelve el problema planteado.

4.8 Equilibrios gaseosos ideales

Es frecuente que el sistema sea puramente gaseoso y se aproxime suficientemente al comportamiento ideal. En tal caso, de acuerdo con (4.4.5), se verifica

$$a_i = p_i/p^\circ, \quad (4.8.1)$$

Constante de
Equilibrio

si se toma, como es usual, una *misma presión normal* p° para todos los gases que constituyen el sistema. Entonces, de acuerdo con (4.6.5), será

$$A_a = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i} = (p^\circ)^{-\Delta\nu} \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (4.8.2)$$

en donde

$$\Delta\nu = \sum_i \nu_i. \quad (4.8.3)$$

Si definimos

$$A_p = \prod_i p_i^{\nu_i}. \quad (4.8.4)$$

y

$$K_p = (p^\circ)^{\Delta\nu} K_a, \quad (4.8.5)$$

la expresión de la L.A.M. tomará la forma

$$A_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p, \quad (4.8.6)$$

Presión Parcial

Como iremos viendo en lo sucesivo, la introducción de la K_p simplifica la formulación de los equilibrios en función de las *presiones parciales*.

Fracción Molar

Podemos operar de una forma análoga para introducir nuevas constantes de equilibrio, que faciliten el manejo de las fracciones molares, las cantidades de sustancia o las concentraciones molares en volumen. Empezaremos por las *fracciones molares*:

$$A_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (p x_i)^{\nu_i} = p^{\Delta\nu} \prod_i x_i^{\nu_i}. \quad (4.8.7)$$

Ahora definimos

$$A_x = \Pi_i x_i^{v_i} \quad (4.8.8)$$

y

$$K_x = p_i^{\Delta v} K_p . \quad (4.8.9)$$

Al aplicar estas definiciones a (4.8.6), se obtiene una nueva fórmula para la L.A.M.:

$$A_x = \Pi_i x_i^{v_i} = K_x \quad (4.8.10)$$

Para las *cantidades de sustancia* operaremos como sigue:

$$A_p = \Pi_i (p \cdot n_i / n)^{v_i} = (p/n)^{\Delta v} \Pi_i n_i^{v_i} , \quad (4.8.11)$$

en donde n representa la cantidad total de materia del sistema. Análogamente a los casos anteriores, definimos

$$A_n = \Pi_i n_i^{v_i} \quad (4.8.12)$$

y

$$K_n = (p/n)^{\Delta v} K_p . \quad (4.8.13)$$

Estas tres fórmulas, aplicadas a (4.8.6), conducen a la siguiente expresión de la L.A.M.:

$$A_n = \Pi_i n_i^{v_i} = K_n . \quad (4.8.14)$$

Finalmente, se obtiene una expresión de la L.A.M. en función de las *concentraciones molares en volumen* de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} A_p &= \Pi_i (RT n_i / \mathcal{V})^{v_i} = (RT)^{\Delta v} \Pi_i (n_i / \mathcal{V})^{v_i} = \dots \\ &\dots = (RT)^{\Delta v} \Pi_i c_i^{v_i} = (RT)^{\Delta v} A_c , \end{aligned} \quad (4.8.15)$$

en donde c_i representa la concentración molar en volumen de la sustancia genérica i . Definimos

$$A_c = \prod_i c_i^{\nu_i} . \quad (4.8.16)$$

y

$$K_c = (RT)^{-\Delta\nu} K_p . \quad (4.8.17)$$

Al aplicar a (4.8.6) resulta la expresión buscada para la L.A.M.:

$$A_c = \prod_i c_i^{\nu_i} = K_c . \quad (4.8.18)$$

Conviene observar que K_p , K_n y K_c tienen, respectivamente, las dimensiones de $p^{\Delta\nu}$, $n^{\Delta\nu}$ y $c^{\Delta\nu}$. K_x , en cambio, es un puro número, como K_a .

Como ejemplo de la utilidad de los conceptos precedentes, vamos a aplicarlos al análisis del *efecto de la agregación de gases sobre el equilibrio*. Supondremos, en primer lugar, que se agrega un *gas inerte*. Para investigar qué ocurre, partiremos de la relación (4.8.13) entre K_n y K_p . Si se mantienen T y p constantes, al agregar el gas inerte aumenta la cantidad total de materia n del sistema sin que se altere ninguna de las n_i de las sustancias que intervienen en la reacción.

Entonces, si $\Delta\nu$ es positivo/negativo, $(p/n)^{\Delta\nu}$ disminuye/aumenta ; pero K_p permanece constante porque no varía la temperatura, luego K_n ha de aumentar/disminuir y la reacción avanza/retrocede . Si $\Delta\nu$ es nulo, el equilibrio no se altera.

Supongamos ahora que se agrega el gas inerte manteniendo T y V constantes. En este caso conviene utilizar la relación (4.8.17) entre K_c y K_p . Tanto RT como K_p permanecen inalteradas, luego K_c no varía y el *equilibrio no se altera*. Si, en las mismas condiciones, el gas que se agrega es reactivo/producto , según (4.8.18) A_c ha de permanecer constante, luego el equilibrio se desplaza en el sentido de agotar el cuerpo agregado, o sea que la reacción avanza/retrocede.

Si se agrega el gas reactivo o producto a T y p constantes, no es posible predecir nada en principio y hay que entrar en el detalle de la estequiometría concreta de la reacción de que se trate.

4.9 Equilibrios no ideales

Aunque sea muy frecuente, no siempre se consigue una aproximación satisfactoria tratando los sistemas gaseosos y las disoluciones como si fueran ideales al

aplicar la L.A.M. Hay dos casos típicos en que hay que recurrir a un planteamiento más general. Son éstos los sistemas gaseosos a presiones elevadas y las disoluciones que se desvíen sensiblemente del comportamiento ideal, especialmente las iónicas.

En *sistemas gaseosos a presiones elevadas*, pueden producirse desviaciones importantes respecto del comportamiento ideal y será preciso manejar las fugacidades en vez de las presiones parciales. De acuerdo con (4.6.5) y (4.4.8),

$$A_a = \prod_i (f_i/f^{\circ})^{v_i} = (f^{\circ})^{-\Delta v} \prod_i f_i^{v_i} \quad (4.9.1)$$

y si, análogamente a (4.4.12), hacemos

$$f_i = \chi_i f_i^{\circ} \quad (4.9.2)$$

en donde χ_i es el *coeficiente de fugacidad* del componente genérico i , (4.9.1) se convierte en

$$A_a = (f^{\circ})^{-\Delta v} \prod_i \chi_i^{v_i} \prod_i p_i^{v_i} = (f^{\circ})^{-\Delta v} A_x A_p \quad (4.9.3)$$

en la que representamos $\prod_i \chi_i^{v_i}$ por A_x .

La expresión de la L.A.M. tomará, pues, la siguiente forma:

$$A_x A_p = (f^{\circ})^{\Delta v} K_a \quad (4.9.4)$$

Con el fin de que esta fórmula determine A_p , que es lo que interesa, hay que conocer previamente A_x , que a su vez es función de la composición de equilibrio, para cuya determinación se precisa A_p . Este círculo vicioso se soslaya operando por *aproximaciones sucesivas*. En una primera aproximación, se supone comportamiento ideal ($A_x = 1$) y se determina un primer conjunto de presiones parciales p_i° . Existen diversos procedimientos para determinar las χ_i en función de las p_i . Con su ayuda se obtiene un conjunto de coeficientes de fugacidad χ_i° , que se introduce en (4.9.4) y permite el cálculo de un nuevo cociente de reacción A_p° , con el que se obtiene la segunda aproximación $p_i^{\circ\circ}$. Se repite el proceso las veces que necesite (corrientemente muy pocas), hasta lograr que las diferencias entre los resultados de dos iteraciones sucesivas sean menores que los márgenes de error.

En el caso de las *disoluciones*, se sigue un proceso enteramente análogo, recurriendo ahora a (4.4.12). La expresión (4.9.1) queda sustituida por

$$A_a = \prod_i (\gamma_i x_i)^{v_i} = A_y A_x \quad (4.9.5)$$

Coeficiente de Fugacidad

y, en vez de (4.9.4), se llega a

$$A_r A_x = K_a \quad , \quad (4.9.6)$$

que se utiliza en un proceso iterativo semejante al anterior.

4.10 Desplazamiento del equilibrio químico

En la figura 4.10.1 se representa gráficamente cómo varía la entalpía libre G de un sistema cerrado cuando se produce en él una *reacción química a temperatura y presión constantes*. Desde un valor inicial G_0 , para un avance de reacción nulo, estado en el que supondremos que sólo hay reactivos, G va disminuyendo hasta pasar por un mínimo, para el cual el sistema se encontrará en el estado de *equilibrio químico*, que se determina mediante la L.A.M. y al que corresponderá un avance de reacción $\xi = \xi_{eq}$. Cuando se modifican la T y/o la p , la curva se altera y se *desplaza el mínimo* de G hasta un nuevo valor de ξ_{eq} . Vemos, por tanto, que las sucesivas posiciones del mínimo de G van determinando el *desplazamiento del equilibrio con los cambios de temperatura y presión*.

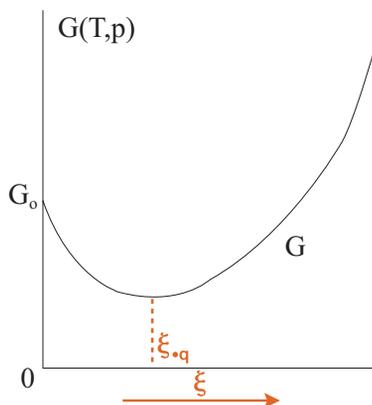


Figura 4.10.1

No es complicado investigar matemáticamente esta cuestión. Se trata de formular los cambios de G con T , p y las n_i , cuando los cambios de estas últimas se deben *exclusivamente a una reacción química*. Para ello recurrimos a la expresión de dG en función de dT , dp (4.11.5), añadiendo el término correspondiente a la variación de las n_i debidas a la reacción,

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad , \quad (4.10.1)$$

introduciendo en ella los valores de las dn_i determinados por (4.1.2):

$$dG = - SdT + Vdp + \sum_j \nu_j \mu_j d\xi \quad (4.10.2)$$

De aquí se infiere que

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \Delta G_r = (\delta G / \delta \xi)_{T,p} \quad (4.10.3)$$

que no es más que una forma más general de expresar (4.1.7) aplicada a G . En equilibrio, a T y p constantes, se verificará (4.2.4) y, en consecuencia, $(\dots G / \dots \xi)_{T,p}$ será nula.

Gracias a (3.10.3), se puede dar a (4.10.2) la forma más simple siguiente:

$$dG = - SdT + Vdp + (\delta G / \delta \xi)_{T,p} d\xi \quad (4.10.4)$$

Al derivarla respecto de ξ obtenemos

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \dots \quad (4.10.5)$$

$$\dots - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} dp + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} d\xi$$

Al variar T y p , se va alterando ξ , pero el sistema *permanece en equilibrio*, aunque éste se vaya desplazando. Por tanto, $(\delta G / \delta \xi)_{T,p}$ se mantendrá igual a cero y su diferencial, en consecuencia, también será nula. Entonces, (4.10.5) igualada a cero expresará la condición de que $(\delta G / \delta \xi)_{T,p}$ se conserve nula para todo cambio elemental de T y p . Al despejar $d\xi$ se obtiene

$$d\xi = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}} dT - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}} dp \quad (4.10.6)$$

Como, en tanto que el sistema se encuentre en equilibrio, G ha de ser *mínima*, $(\delta G / \delta \xi)_{T,p}$ será nula - como ya se ha visto - y $(\delta^2 G / \delta \xi^2)_{T,p}$ tendrá que ser *positiva*. En consecuencia, el coeficiente de dT tendrá el mismo signo que $(\delta S / \delta \xi)_{T,p}$ y el de dp el mismo que $-(\delta S / \delta \xi)_{T,p}$. Además $(\delta S / \delta \xi)_{T,p}$ es positiva si el sistema absorbe calor al progresar la reacción y negativa en caso contrario. Podemos dar, pues, a (4.10.6) la siguiente interpretación:

Cuando se aumenta/disminuye la temperatura a presión constante, el equilibrio químico se desplaza en el sentido en que se absorbería/cedería calor a temperatura y presión constantes; cuando se aumenta/disminuye la presión a temperatura constante, el equilibrio se desplaza en el sentido en que disminuiría/aumentaría el volumen a temperatura y presión constantes.

Estos hechos constituyen casos particulares del *principio de le Châtelier-Braun*, que afirma que *todo sistema en equilibrio tiende a contrarrestar o aminorar los efectos de las acciones externas que se le apliquen.*

El *principio de le Châtelier-Braun* tiene un campo de aplicación amplísimo, pero al emplearlo se ha de tener cuidado de razonar correctamente para llegar a conclusiones válidas. A este respecto conviene observar que, en el caso que hemos analizado, las *acciones externas se refieren a magnitudes intensivas* (temperatura o presión) y las *reacciones del sistema se refieren a magnitudes extensivas* (calor o volumen).

Equilibrio de fases

5 EQUILIBRIO DE FASES

5.1 Introducción

Se define fase como cada una de las porciones homogéneas distintas de las que consta un sistema y está separada de las demás por superficies de discontinuidad para las propiedades intensivas. Por ejemplo, una disolución acuosa de cloruro sódico es un sistema homogéneo pues forma una fase líquida única y uniforme; si esa disolución está en equilibrio con cristales de la sal, entonces coexisten dos fases, una líquida y otra sólida. Los sistemas gaseosos sólo tienen una fase, mientras que los sistemas condensados, sólidos o líquidos, pueden tener varias fases.

El equilibrio entre las distintas fases de un sistema depende de las condiciones en las que se encuentre, de forma que si se varían éstas, podrá cambiar el número y la naturaleza de las fases que presente un sistema. Así, al enfriar un líquido se pueden formar cristales sólidos, que volverán a fundir si se calienta el sistema.

Un sistema está formado por un conjunto de sustancias. Se define el número de componentes independientes como el número mínimo de especies químicas necesarias para preparar el sistema en cualquiera de las formas en que pueda presentarse. En general, si en un sistema hay n especies químicas cuyas cantidades pueden variarse libremente y entre ellas hay r posibles reacciones linealmente independientes, el número c de componentes independientes es igual a $n-r$. Una vez fijado el número de componentes independientes, puede elegirse convenientemente cuáles son tales componentes.

Según el número de componentes, los sistemas se denominan cuerpos puros (un solo componente independiente), sistemas binarios (dos componentes), sistemas ternarios (tres componentes), etc.

5.2. Regla de las fases

El equilibrio termodinámico de un sistema heterogéneo viene determinado por las siguientes condiciones, que afectan sólo a propiedades intensivas:

Equilibrio mecánico: todas las fases deben encontrarse a una misma presión:

$$p^1 = p^2 = \dots = p^x = \dots = p^f \quad , \quad (5.2.1)$$

Equilibrio térmico: todas las fases deben encontrarse a una misma temperatura:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\alpha = \dots = T^f \quad (5.2.2)$$

Equilibrio químico: el potencial químico de cada uno de los componentes del sistema ha de ser el mismo en todas las fases:

$$\mu^1 = \mu^2 = \dots = \mu^\alpha = \dots = \mu^f \quad v_i \quad (5.2.3)$$

Siempre que no se alteren las composiciones de las diferentes fases ni la temperatura o la presión del sistema, el equilibrio no se verá modificado, pudiendo producirse intercambio de materia entre fases o entre éstas y el ambiente sin modificar el equilibrio termodinámico. Entendemos que se destruirá el equilibrio si se forman nuevas fases o desaparecen algunas de las ya existentes.

Regla de las Fases

El número l de variables intensivas que pueden ser alteradas en un sistema abierto sin destruir el equilibrio viene definido por la llamada *regla de las fases*, cuyo enunciado es:

$$f + l = c + 2 \quad (5.2.4)$$

donde f es el número de fases en equilibrio y c el número de componentes independientes. El número l se denomina número de grados de libertad o variancia del sistema. Cuando l vale 0, 1, 2, ... se dice que el sistema es *invariante*, *monovariante*, *bivariante* o *plurivariante*.

Grado de Reacción

A medida que aumenta el número de fases presentes en equilibrio en un sistema, se reduce el número de libertades o posibilidades de variación en las propiedades intensivas para que el equilibrio siga siendo posible.

5.3 Cuerpos puros. Diagramas de equilibrio

Al aplicar la regla de las fases a los cuerpos puros o sistemas formados por un solo componente ($c = 1$) pueden presentarse los siguientes casos:

Una sola fase: $f = 1$, $l = 2$. Sistema bivariante: T y p quedan arbitrarias.

Dos fases: $f = 2$, $l = 1$. Sistema monovariante: tiene que existir una dependencia funcional $\delta(T,p) = 0$ entre presión y temperatura, pues una vez fijada una, la otra queda determinada.

Tres fases: $f = 3$, $l = 0$. Sistema invariante. Cuando coexisten tres fases, T y p quedan determinadas sin posible variación.

No es posible la coexistencia de más de tres fases en equilibrio, ya que l no puede ser negativa. Hay cuerpos puros que pueden presentarse bajo más formas, como el sistema SiO_2 , que además de gas y líquido puede aparecer bajo seis formas polimórficas sólidas correspondientes a diferentes modificaciones estructurales, pero sólo podrán coexistir en equilibrio tres de ellas como máximo.

Al ser 2 el número máximo posible de grados de libertad, los cuerpos puros pueden representarse gráficamente en diagramas planos, de dos dimensiones, que se denominan diagramas de equilibrio y que presentan las fases estables en el equilibrio en función de las variables intensivas, normalmente T y p que se toman como coordenadas. En estos diagramas de equilibrio habrá regiones en las que será estable una sola fase, líneas sobre las que estarán dos fases en equilibrio y puntos correspondientes a tres fases en equilibrio, denominados *puntos triples*.

Diagrama de Equilibrio

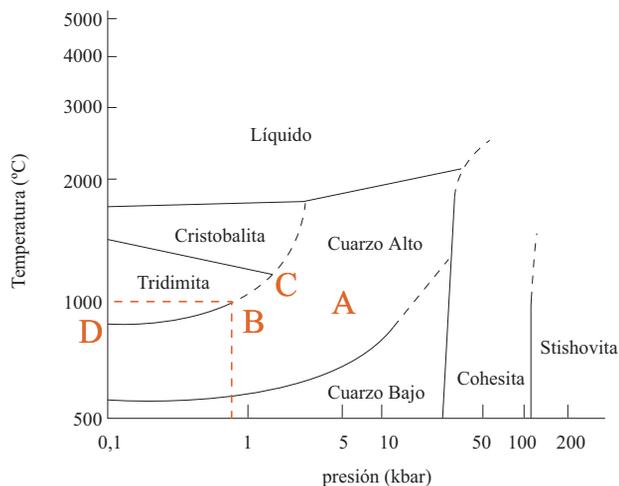


Figura 4.3.1

En la Figura 5.3.1 se representa el diagrama del sistema SiO_2 . Cada punto dentro del diagrama representa unas condiciones determinadas de presión y temperatura. El interior del diagrama está subdividido para indicar las regiones de estabilidad de las diversas fases de SiO_2 . Así, puede usarse el diagrama para saber qué fases existen en equilibrio a cada presión y temperatura. En el punto A , correspondiente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y 5 kbar , la fase estable es cuarzo alto, en el punto B coexisten

Regiones de Estabilidad

Regiones de Estabilidad

cuarzo alto y tridimita y en *C* aparecen conjuntamente cuarzo alto, tridimita y cristobalita. Sólo hay un punto en el diagrama en el que pueden existir conjuntamente esas tres fases y corresponde a unas condiciones particulares de presión y temperatura, que se obtienen a partir de las coordenadas del punto *C* en el diagrama. El punto *C* es un punto invariante.

Decir solamente que las condiciones del sistema son tales que sólo existe cuarzo alto no es suficiente, ya que éste puede existir en una amplia variedad de combinaciones de *p* y *T*: la presión y la temperatura pueden variarse independientemente sin modificar el equilibrio de fases.

Por el contrario, cuarzo alto y tridimita no sólo coexisten en el punto *B*, sino que hay una variedad de combinaciones de *p* y *T* (a lo largo de la línea *CBD*) para las que coexisten las dos fases. Para definir totalmente las condiciones del sistema tenemos que conocer la temperatura y presión de estas fases, lo que puede conseguirse fijando bien la temperatura o bien la presión, ya que la otra variable vendrá obligada; por ejemplo, si el cuarzo alto y la tridimita coexisten de forma estable a 1000 °C, puede deducirse del diagrama que la presión del sistema será algo menor de 1 kbar.

5.3.1 Equilibrios líquido-vapor

Vapor

Presión de Vapor

Presión de Saturación

Consideremos una situación en la que una sustancia se presenta en forma de una fase líquida y otra gaseosa en equilibrio. En rigor, se llama vapor a la fase gaseosa en equilibrio con la líquida. Como el sistema es monovariante, su presión será función de su temperatura y se la denomina presión de vapor del líquido a la temperatura en cuestión, o presión de saturación del gas a esa misma temperatura.

Ebullición

Punto de Ebullición Normal

La vaporización de un líquido se ha de producir forzosamente en la superficie de contacto líquido-vapor. Si partimos de una sustancia estable en su forma líquida y la calentamos a presión constante, cuando su presión de vapor se haga igual a la aplicada al sistema, se iniciará la vaporización simultáneamente en muchos puntos del interior del líquido, formándose burbujas de vapor. Este fenómeno se llama *ebullición*. La temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la aplicada recibe el nombre de *punto de ebullición* del líquido a dicha presión. El *punto de ebullición normal* es aquella temperatura a la que la presión de vapor es igual a 1 atm.

Ecuación de Clapeyron

El equilibrio entre fases genéricas viene definido por la *ecuación de Clapeyron*, que establece una relación entre las variables termodinámicas, presión y temperatura, el incremento de volumen molar ΔV_m debido a la transformación de fases y el calor de transformación molar, λ :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T \Delta V_m} \quad (5.3.1)$$

En las transformaciones entre formas condensadas (sólidas o líquidas), en intervalos de temperatura moderados pueden suponerse constantes ΔV_m y λ , y puede emplearse la ecuación integrada:

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (5.3.2)$$

Cuando una de las fases es gaseosa puede emplearse la *ecuación de Clausius-Clapeyron*:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.3.3)$$

Si vamos calentando gradualmente un sistema líquido-vapor sin destruir el equilibrio, esto es recorriendo la línea de equilibrio correspondiente, la presión irá subiendo de una forma muy pronunciada. La densidad de la fase vapor, que es mucho más compresible que el líquido, irá aproximándose cada vez más a la de éste, hasta llegar a igualarse con ella a una cierta temperatura, característica de la sustancia de que se trate y denominada *temperatura crítica* T_c de dicha sustancia. La presión p_c correspondiente se llama *presión crítica* y el volumen molar, que será único por ser iguales las densidades, *volumen molar crítico* V_{mc} .

El estado caracterizado por T_c y p_c recibe el nombre de *estado crítico* o *punto crítico*. En él se hacen iguales, no sólo las densidades, sino *todas* las demás propiedades intensivas de ambas fases, tales como índices de refracción, color, viscosidad, etc... Esto significa que desaparece cualquier diferencia entre las fases, las cuales se hacen *absolutamente idénticas* y el sistema se vuelve homogéneo. En general, en sistemas de cualquier número de componentes, se denomina también punto crítico a aquél en que desaparece la distinción entre dos fases, que se convierten así en una sola. El número de fases del sistema disminuye en una unidad, pero no porque una fase se agote transfiriendo materia a otras, sino porque las propiedades intensivas de alguna fase se hacen idénticas a las de otra.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Punto Crítico

Aunque un diagrama de dos dimensiones es suficiente para describir las transformaciones en los cuerpos puros, a veces se representan tres variables, incluyendo el volumen molar además de la presión y la temperatura. Se obtiene así un diagrama de tres dimensiones, como el de la Figura 5.3.2, correspondiente al agua:

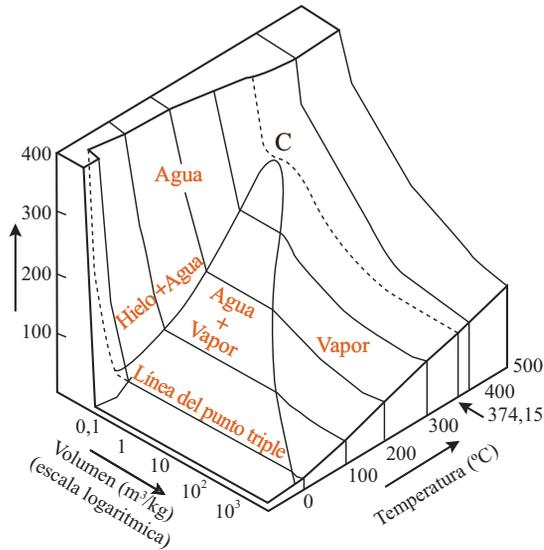


Figura 5.3.2

5.4 Sistemas binarios. Estudio gráfico de fases

Al aplicar la regla de las fases a los sistemas binarios, formados por dos componentes ($c = 2$) pueden presentarse los siguientes casos:

Una sola fase: $f = 1$, $l = 3$. Sistema trivariante

Dos fases: $f = 2$, $l = 2$. Sistema bivariante.

Tres fases: $f = 3$, $l = 1$. Sistema monovariante.

Cuatro fases: $f = 4$, $l = 0$. Sistema invariante.

Para el estudio gráfico de los sistemas binarios, por tanto, sería necesario un diagrama tridimensional, con regiones de tres libertades, superficies bivariantes, líneas monovariantes y puntos cuádruples invariantes.

El estado de cada fase α se representa mediante un punto M en el diagrama (Figura 5.4.1). Las coordenadas de M son P , T y x_2^α . Como

$$x_1^\alpha = 1 - x_2^\alpha \quad (5.4.1)$$

x_1^α queda determinada por el segmento NO' , siendo $OO' = 1$.

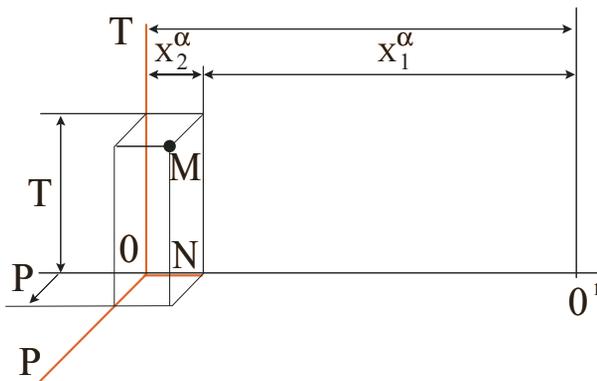


Figura 5.4.1

Cuando el sistema es *homogéneo*, sólo hay una fase y su estado queda determinado por las coordenadas de un solo punto M , que podemos desplazar libremente dentro de una cierta *región*.

Cuando coexisten *dos fases* (Figura 5.4.2), una vez fijadas la presión y la temperatura, quedan determinadas las composiciones de las dos fases. Sus puntos representativos M^α y M^β , describirán, pues, sendas *superficies* Σ^α y Σ^β .

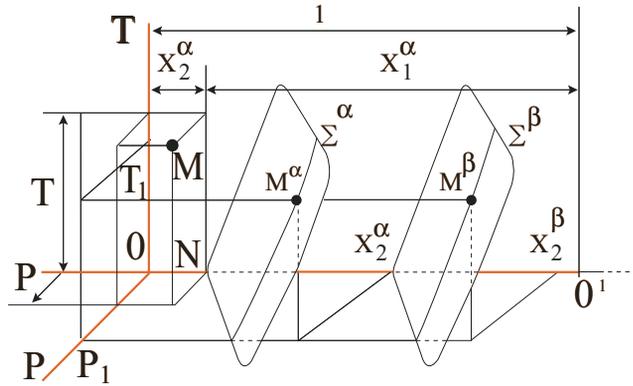


Figura 5.4.2

Cuando coexistan *tres fases* (Figura 5.4.3), los puntos M^α , M^β y M^γ , representativos del estado de cada una de ellas, describen *líneas* que han de pertenecer a una misma superficie cilíndrica de generatrices paralelas al eje OO' , puesto que los puntos M^α , M^β y M^γ han de corresponder a un mismo par P, T , lo que equivale a decir que se han de encontrar sobre *una misma recta paralela a OO'* . Cuando coexisten *cuatro fases*, aparecerán en el diagrama *cuatro puntos* contenidos en una misma recta paralela a OO' .

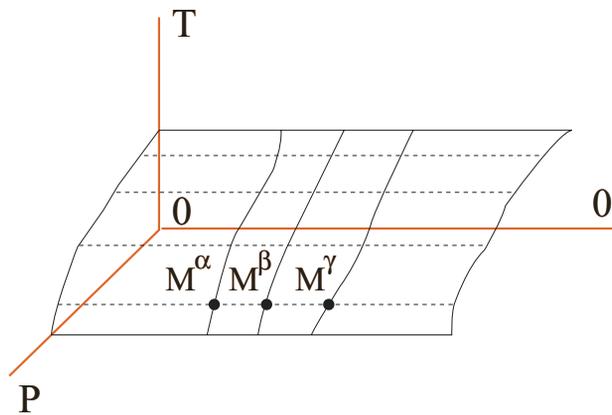


Figura 5.4.3

Para facilitar el trabajo práctico y evitar el manejo de diagramas tridimensionales, se fija una de las variables p o T , lo que equivale a cortar el diagrama con un plano normal al eje de presiones o al de temperaturas. Las superficies Σ^α y Σ^β , de la Figura 5.4.1 se convierten en dos líneas σ^α y σ^β , (Figura 5.4.4) sobre un diagrama bidimensional (T, x) o (p, x) . Los equilibrios monovariantes vendrán representados por ternas de puntos en líneas paralelas al eje de concentraciones. Los equilibrios invariantes estarán representados por cuaternas de puntos en líneas paralelas al eje de concentraciones, que sólo aparecerán si la variable fijada (p o T) coincide con el valor correspondiente a un punto cuádruple. Por supuesto, para efectuar un estudio completo habrá que construir un conjunto de diagramas bidimensionales, correspondientes a diferentes valores de la variable fijada.

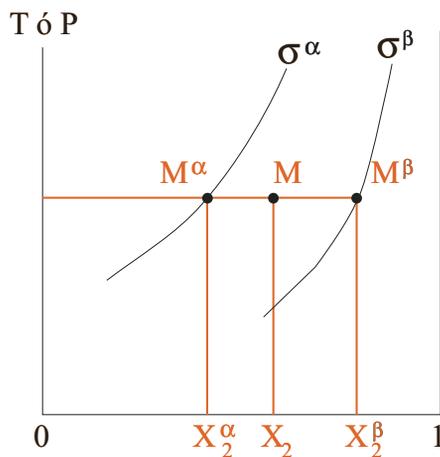


Figura 5.4.4

Cuando el sistema es bivalente, conocida la cantidad de materia total de cada componente, es posible determinar la cantidad de materia de cada fase una vez fijadas la presión y la temperatura. Esta determinación se puede hacer gráficamente en el diagrama de equilibrio (Figura 5.4.4).

En efecto, al conocer los números de moles de los dos componentes, queda determinada la composición global del sistema. Sea x_2 la fracción molar global de 2. Si igualamos la suma de los números de moles de 2 en cada fase con el número total de moles del mismo (balance de materia de 2):

$$n^\alpha x_2^\alpha + n^\beta x_2^\beta = (n^\alpha + n^\beta) x_2, \quad (5.4.2)$$

de donde deducimos, al despejar n^α / n^β ,

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2 - x_2^\alpha} = \frac{MM^\beta}{M^\alpha M} \quad (5.4.3)$$

que es una relación muy útil, cuya interpretación geométrica es muy simple. Por su forma, la expresión (5.4.3) se suele denominar *regla de la palanca*.

5.4.1 Equilibrio sólido-líquido con solubilidad completa

Comenzaremos por los diagramas más sencillos, que corresponden al caso en el que las dos sustancias 1 y 2 que constituyen el sistema binario son totalmente miscibles, de manera que forman en estado sólido una disolución uniforme, desordenada, en todo el dominio de composiciones, sin aparición de fases intermedias (no hay tendencia a formar compuestos ni a la separación de fases).

Este es el caso del sistema binario formado por las plagioclasas Albíta ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), representado en la Figura 5.4.5.

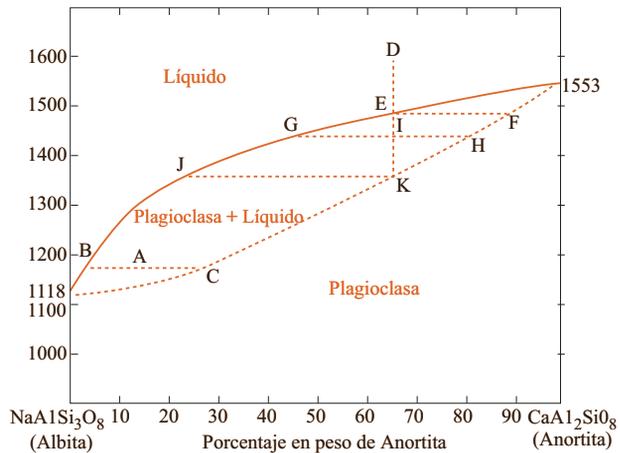


Figura 5.4.5

Estas plagioclasas muestran solubilidad total en estado sólido, lo que significa que un líquido de cualquier composición intermedia entre las de Albíta y Anortita puras puede cristalizar para dar lugar a una plagioclasa de la misma composición.

El diagrama, que representa la variación de la composición con la temperatura, a una cierta presión prefijada, presenta dos curvas que definen las diferentes regiones de estabilidad de las fases. Por encima de la curva superior (temperaturas elevadas) el sistema se encuentra totalmente en estado líquido, para cualquier composición. Por debajo de la curva inferior (bajas temperaturas) el sistema aparece en forma de una fase sólida homogénea. Entre ambas curvas aparece una región bifásica en la que coexisten líquido y sólido.

Supongamos que el sistema se mantiene a una temperatura elevada y tiene una cierta composición intermedia, como por ejemplo la del punto *D*. En esas condiciones, el sistema aparece como un líquido homogéneo. Al ir disminuyendo su temperatura, sin cambiar la composición, el punto *D* irá descendiendo en vertical, hasta llegar al punto *E*. A esa temperatura, al alcanzar la línea de equilibrio, el sistema comienza a solidificar y aparecen los primeros cristales. El diagrama nos indica que esos cristales tienen una composición (porcentaje de Albita y Anortita) que viene dada por la curva del sólido, es decir, por la correspondiente al punto *F*. Al seguir enfriando, el punto representativo del sistema pasará a ocupar una posición como la del punto *I*, que corresponde al equilibrio entre líquido y sólido, estando definida la composición del líquido por el punto *G* y la del sólido por *H*: sobre el eje horizontal se pueden leer directamente las composiciones de ambas fases. Puede comprobarse que los primeros cristales formados son más ricos en el componente $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ que el líquido original, lo que hace que la composición del líquido residual se enriquezca en $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Es también sencillo determinar gráficamente la proporción de materia que tenemos en forma líquida y en forma de cristales, ya que basta medir las longitudes de los segmentos *GI* e *IH* y aplicar la regla de la palanca:

$$\frac{n_{\text{sólido}}}{n_{\text{líquido}}} = \frac{GI}{IH} \quad (5.4.4)$$

Si se continúa enfriando el sistema, se llegará al estado representado por el punto *K*, que corresponde a la temperatura más baja a la que todavía queda líquido en equilibrio con cristales, a esa composición. Los cristales tienen la composición del líquido inicial. Para temperaturas más bajas, el sistema estará formado sólo por una fase sólida.

Dentro de este tipo de sistemas con solubilidad total en estado sólido, pueden encontrarse diagramas que presenten un mínimo o un máximo, como se representa en la Figura 5.4.6. Las secuencias de fusión o cristalización son iguales a las descritas para las plagioclasas, con la excepción de que el líquido que tiene precisamente la composición del máximo o mínimo cristalizará directamente formando una fase sólida de la misma composición.

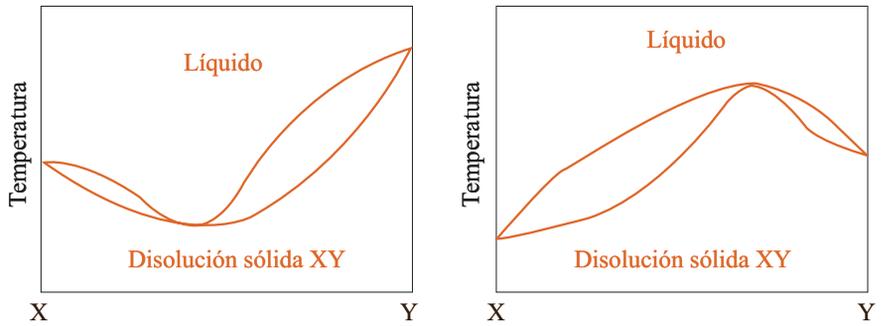


Figura 5.4.6

Los sistemas oro-cobre y cobre-manganeso tienen diagramas de este tipo.

5.4.2 Equilibrio sólido-líquido con solubilidad parcial

Eutéctico

Aunque la solubilidad total es frecuente en los minerales, es aún más frecuente encontrar sistemas que presentan solubilidad limitada en estado sólido. Un diagrama característico es el representado en la Figura 5.4.7. En la parte superior del diagrama el sistema se mantiene en estado fundido. En los extremos del diagrama aparecen dos fases sólidas α y β que son respectivamente una disolución de 2 en 1 y de 1 en 2. El punto M se denomina *eutéctico* y corresponde a la menor temperatura a la que puede existir disolución líquida.

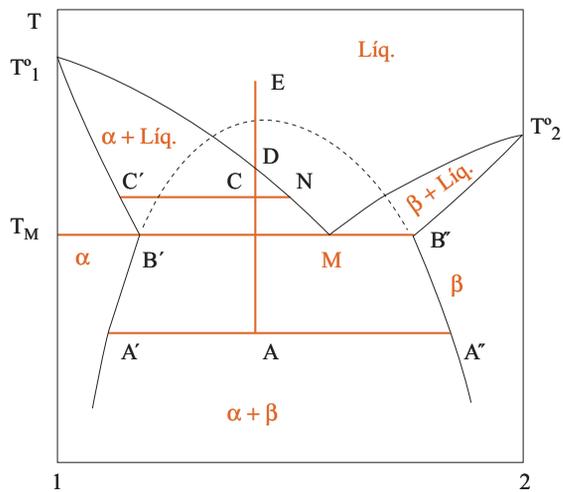


Figura 5.4.7

Partiendo de un fundido de la composición E , al ir enfriándolo se alcanzará el punto D , donde aparecen los primeros cristales de disolución sólida α . Al seguir enfriando, a la temperatura del punto C el sistema está formado por cristales α de la composición C' y líquido, de composición N . A la temperatura T_M además de los cristales α aparecen también cristales β que corresponden a otra disolución sólida de los mismos dos componentes 1 y 2 , pero en diferentes proporciones: las disoluciones α son ricas en el componente 1 , mientras que las disoluciones β , son ricas en el componente 2 . A la temperatura T_M coexisten las dos fases sólidas y líquido de la composición del punto M ; este punto se denomina eutéctico. Como hay tres fases y el sistema es binario, al aplicar la regla de las fases se deduce que habrá sólo una libertad, pero tenemos fijada de antemano la presión, luego el sistema ha de permanecer invariable hasta que desaparezca una de las fases. Si seguimos enfriando, la fase líquida se agota, coexistiendo ya sólo las dos fases sólidas α y β a temperaturas inferiores; cualquier punto como el A queda situado en una región bifásica correspondiente al equilibrio entre las dos fases sólidas.

Cuando los puntos de fusión de los dos componentes son muy distintos, suelen aparecer diagramas del tipo representado en la Figura 5.4.8, con el punto *peritético* M . Consideremos un líquido E , que vamos enfriando gradualmente. Nada nuevo ocurre hasta llegar a B , en donde aparece, además de α y el líquido, el primer cristal de β . Si seguimos tomando calor del sistema, la temperatura permanece constante y se va formando más β a partir de α y el líquido: se funden o disuelven los contornos de los cristales de α para formar β . Una vez agotado el líquido, el sistema queda en forma de cristales de α y de β .

Peritético

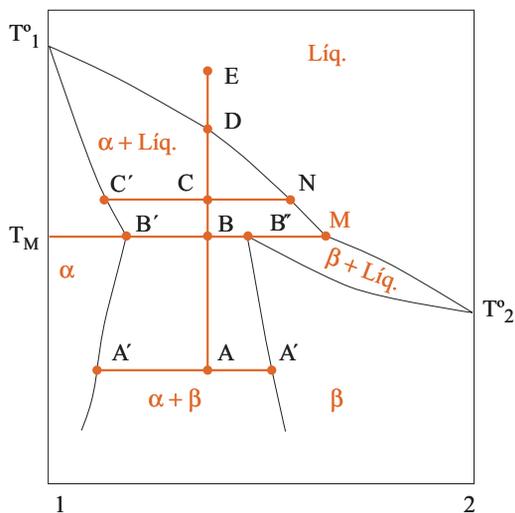


Figura 5.4.8

Con estos diagramas de equilibrio se puede seguir con facilidad un proceso de cristalización de una mezcla binaria. Consideremos un sistema formado por dos compuestos 1 y 2 en estado líquido, representado por el punto *F* (Figura 5.4.9 a). Al ir enfriando, el sistema permanece líquido hasta que se alcanza *G*. A esa temperatura aparece el primer sólido en equilibrio con el líquido. Ese sólido corresponde a una fase rica en 2, que podemos designar como β , cuya composición a esa temperatura viene dada por el punto *G''*. Al seguir enfriando, tendremos puntos como el *H*, que está dentro de la región de equilibrio entre líquido y β , de forma que el sistema está compuesto por esas dos fases, representadas respectivamente por los puntos *H'* y *H''*. Podemos conocer, por consiguiente, las composiciones de las dos fases (basta leer sobre el eje de las x_2 las fracciones molares correspondientes a *H'* y *H''*) y también la proporción relativa de ambas fases, aplicando la regla de la palanca.

Al seguir enfriando se alcanzará el punto *I*, donde, además de β , y líquido, aparece la fase sólida α . Como se ha visto, el sistema será invariante mientras coexistan las tres fases y, en consecuencia, la temperatura permanecerá constante aunque se siga extrayendo calor del sistema. Las composiciones de las fases sólidas vienen dadas por los puntos *I'* e *I''* y la del líquido por *E*. Una vez agotada la fase líquida, la temperatura continuará disminuyendo y a los estados representados por puntos como el *J* les corresponderán dos fases sólidas α y β , representadas por *J'* y *J''*.

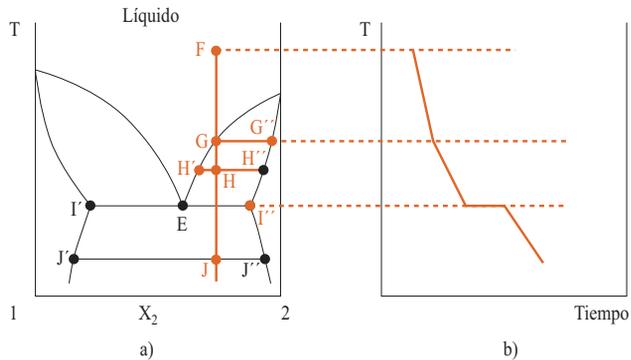


Figura 5.4.9

Curva de
Enfriamiento

En la Figura 5.4.9 b) se ha representado la *curva de enfriamiento* del sistema eutéctico anterior. El líquido se enfría uniformemente hasta alcanzar *G*, cuando empiezan a depositarse cristales de β . La rapidez del enfriamiento es ahora menor, ya que la solidificación progresiva de β libera su entalpía de fusión, lo que retarda

el enfriamiento. Cuando el líquido restante alcanza la composición eutéctica, la temperatura permanece constante hasta que solidifica todo el sistema: esta es la *detención eutéctica*. Si el líquido tiene inicialmente la composición eutéctica, entonces el líquido se enfría uniformemente hasta la temperatura de solidificación del eutéctico, donde hay una prolongada detención eutéctica mientras se solidifica toda la muestra. Una vez cristalizado el sistema, continuará el enfriamiento del sólido heterogéneo. Las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente para mezclas de distintas composiciones pueden emplearse para construir los diagramas de fases.

5.4.3 Equilibrio sólido-líquido con insolubilidad total

En este caso, los sólidos no se mezclan en ninguna proporción, por lo que el diagrama toma la forma de la Figura 5.4.10. Las fases α y β son ahora componentes 1 y 2 puros respectivamente.

El diagrama de la Figura 5.4.10 corresponde al caso del sistema binario Esfena (CaSiTiO_5)-Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Ambos coexisten con el líquido a la temperatura de 1300 °C. Al enfriar un líquido correspondiente a un punto a la derecha del eutéctico, como por ejemplo el A (80 % de anortita), aparecerán cristales de anortita en equilibrio con líquido, mientras que si el líquido original estuviese a la izquierda del eutéctico, al enfriar se formarían primero cristales de esfena. Al llegar a 1300 °C cristalizan esfena y anortita a la vez, pero sin formar disolución sólida, en una fina interposición de cristales de ambos puros, llamada mezcla eutéctica.

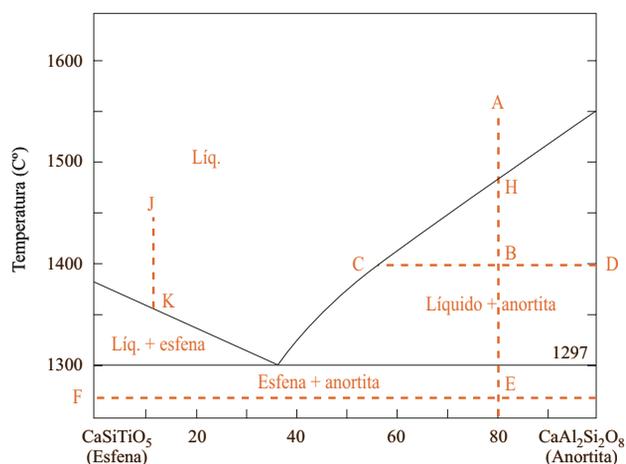


Figura 5.4.10

Si enfriamos un líquido de composición eutéctica, solidifica como si fuera un cuerpo puro, ya que la temperatura permanece constante durante todo el proceso de cristalización, pero el sólido no es homogéneo.

5.4.4 Fases intermedias

Fases Extremas
Fases Intermedias

Las fases sólidas consideradas en los sistemas estudiados en los párrafos precedentes eran *fases extremas*, es decir, fases que llegan hasta los extremos del diagrama y contienen, como caso particular, a los componentes puros. Ahora vamos a considerar el caso en el que aparezcan fases intermedias. Éstas pueden aparecer de dos formas distintas, que se describen a continuación.

Punto de Fusión
Congruente

- a) Fases intermedias con punto de fusión congruente. Este es el caso en el que la fase intermedia se forma directamente a partir del líquido. Aparece entonces un máximo M en el diagrama (Figura 5.4.11 a). Dicho máximo suele estar próximo a una relación estequiométrica sencilla, que parece indicar que la fase γ corresponde a un compuesto formado por 1 y 2. En las fases sólidas aparecen muchas veces compuestos intermedios, cuya composición no es rigurosamente constante y a eso se debe que el dominio de estabilidad de γ abarque intervalos de composición moderados. Si se forma un verdadero compuesto químico, dicho dominio se convierte en una recta vertical (Figura 5.4.11 b). En ambos casos se dice que la fase γ tiene punto de fusión congruente.

No es forzoso que el máximo M esté entre dos eutécticos E y E' . Uno de estos, por ejemplo, puede ser sustituido por un peritético.

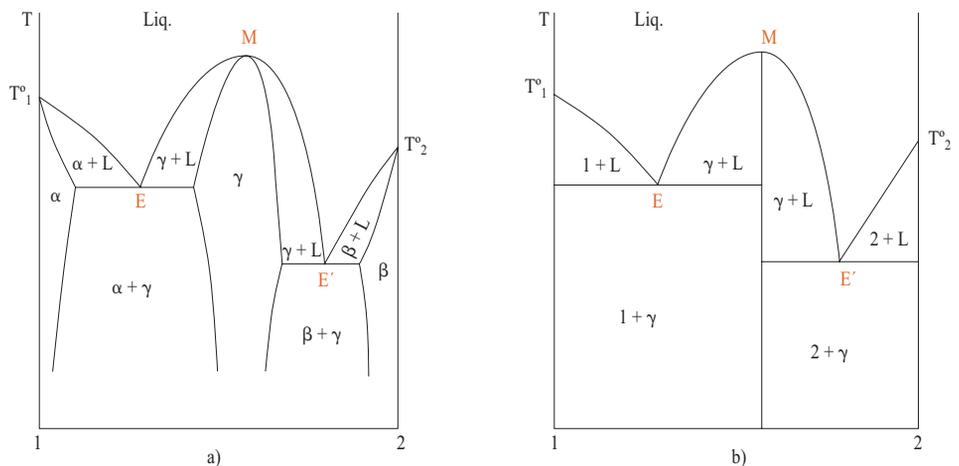


Figura 5.4.11

b) Fases intermedias con punto de fusión incongruente. Puede existir una fase sólida intermedia que se descomponga en líquido y otra fase antes de llegar a su punto de fusión. Entonces se dice que la fase intermedia tiene *punto de fusión incongruente*. Estas fases se forman a partir del líquido por reacción peritética entre éste y otra fase sólida. En la Figura 5.4.12a) se representa este caso: a la temperatura peritética T_p se forma la fase γ por reacción entre α y el líquido. Si γ es un compuesto químico, el diagrama toma la forma de la Figura 5.4.12 b).

Punto de Fusión Incongruente

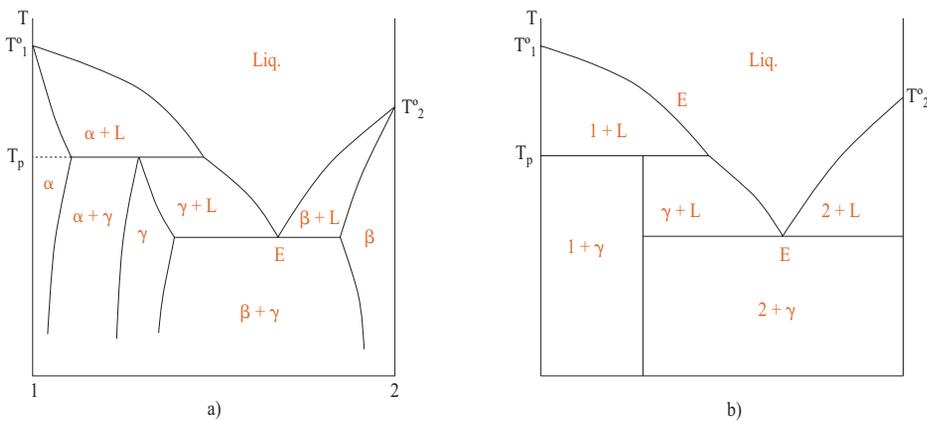


Figura 5.4.12

5.4.5 Sistemas binarios complejos

Los sistemas binarios complejos consisten simplemente en una mera combinación de las características de los casos anteriores. Por ejemplo, el sistema $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ representado en la Figura 5.4.13 proporciona las regiones de estabilidad de carnegieita, nefelino y albita.

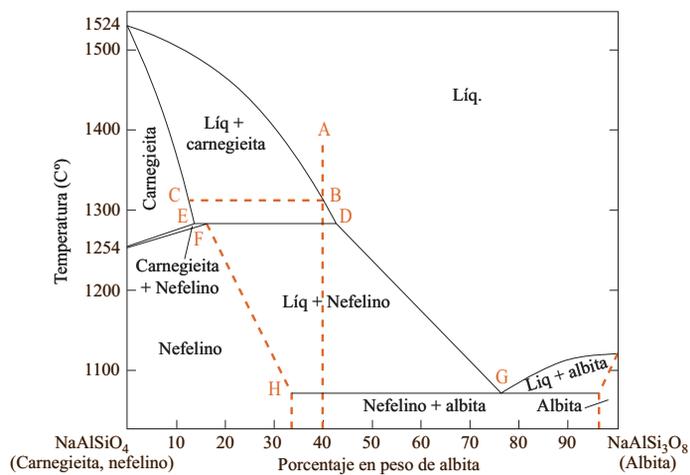


Figura 5.4.13

A bajas temperaturas, el nefelino ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) puede existir como una fase homogénea conteniendo hasta un 34 % de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ en disolución sólida. Si se añade más $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ reacciona para producir una unión bifásica de líquido y nefelino. A $1254\text{ }^\circ\text{C}$ el nefelino puro cambia a carnegieita, que es la fase estable a mayores temperaturas. El rango de composiciones de la albita es bastante más limitado, pues aparece como disolución sólida hasta un máximo del 4 % de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ en su estructura.

Si se enfría un fundido con más del 34 % de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, por ejemplo el punto *A*, aparecerán las siguientes regiones: líquido homogéneo hasta el punto *B*, donde comienzan a precipitar cristales de carnegieita de la composición *C* en equilibrio con el líquido; al seguir enfriando, el líquido cambia su composición a la del punto *D* y la carnegieita cambia su composición a la del punto *E*. Por debajo de esta temperatura no puede existir carnegieita de esa composición y debe producirse la reacción entre líquido *D* y carnegieita *E* para dar nefelino de composición *F*. Durante esta reacción, que tiene lugar bajo condiciones invariantes, el líquido, que está en exceso, disminuye su proporción, como puede deducirse al aplicar la regla de la palanca. Una vez que el sistema contiene sólo nefelino y líquido de la composición *D*, la temperatura de nuevo puede disminuir, precipitándose directamente el nefelino a partir del líquido. A medida que va precipitando nefelino, el líquido va cambiando su composición de forma continua, desde *D* hasta *G*, a la vez que el nefelino cambia su composición desde *F* hasta *H*. Los cambios de composición tienen lugar tanto en los nuevos cristales que se están formando como en los ya precipitados previamente y que están en equilibrio con el líquido con el cual reaccionan produciendo el cambio en su composición. Cuando la composición del líquido llega a la composición del eutéctico *G*, aparece un nuevo punto invariante y tiene lugar una nueva reacción. Todo el líquido del sistema tiene la composición *G* y cristaliza dando albita de composición *I* y nefelino de composición *H*. Una vez consumido el líquido se formarán cristales de nefelino y cristales de albita.

Además de estos tipos de fenómenos descritos, pueden aparecer otros, como es la aparición de regiones con inmiscibilidad en fase líquida, como ocurre en el sistema MgO-SiO_2 mostrado en la Figura 5.4.14, que proporciona las regiones de estabilidad, entre otros, de periclasa, cristobalita y tridimita.

En este sistema aparecen dos compuestos intermedios: la forsterita (Mg_2SiO_4) y la enstatita (MgSiO_3). La forsterita funde congruentemente a $1890\text{ }^\circ\text{C}$. Entre ésta y la periclasa existe un eutéctico binario. La enstatita funde incongruentemente a $1557\text{ }^\circ\text{C}$ para dar forsterita y líquido. Entre la enstatita y la cristobalita hay un eutéctico *A*. El punto *B* es un peritéctico. La principal particularidad de este diagrama es la presencia de una zona de inmiscibilidad en la fase líquida rica en sílice. Las composiciones en esta región del diagrama consisten en dos fases líquidas: por ejemplo, el punto *C* corresponde a la separación de dos líquidos cuyas composiciones vienen dadas por los puntos *D* y *E*. Cuando un líquido homogéneo como el *F* se enfría comienza la separación en dos líquidos. Normalmente el segundo líquido

se separa inicialmente en forma de gotas pequeñas, que o bien flotan o bien se hunden, según la densidad relativa de los dos líquidos. Dejando un tiempo suficiente, se formará una superficie horizontal de separación entre ambos líquidos. Al seguir extrayendo calor del sistema, la fase líquida rica en SiO₂ aumenta su proporción y su contenido en sílice; el líquido original resulta enriquecido en MgO debido a la desaparición de su fracción rica en sílice, modificando su composición hacia *I*, mientras el segundo líquido cambia su composición hacia *J*. Por debajo de la temperatura correspondiente a la línea *II*, la región de inmiscibilidad líquida deja de existir, siendo estable una mezcla de cristobalita y líquido. Al seguir enfriando, se alcanza la temperatura del eutéctico *A* entre la enstatita y la cristobalita. Por debajo de 1470 °C la sílice aparece en forma de tridimita.

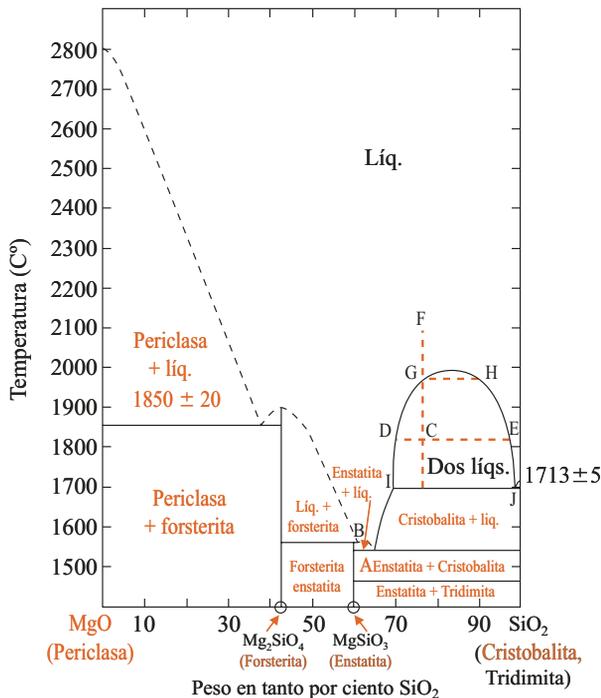


Figura 5.4.14

5.5 Sistemas ternarios. Diagramas triangulares

En los sistemas de tres componentes, los grados de libertad son $l = 3 - f + 2 = 5 - f$. El número máximo posible de libertades es 4 (cuando el sistema es homogéneo), que son: la temperatura, la presión y dos fracciones molares (la del tercer componente se obtiene restando de la unidad la suma de las fracciones molares de los otros dos).

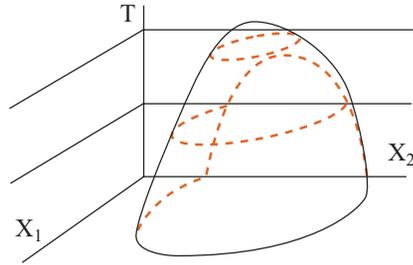


Figura 5.5.1

Para su representación gráfica completa sería necesario un diagrama de cuatro dimensiones. Si se fija la presión, bastará con un diagrama tridimensional, como el de la Figura 5.5.1, en el que las composiciones se representan en los ejes horizontales y la temperatura en el vertical. Una sección horizontal de este diagrama proporciona una representación de las fases del sistema en función de su composición, a presión y temperatura fijadas. Si se dispone de un conjunto de estas secciones a diferentes temperaturas, puede estudiarse la evolución del sistema con la temperatura, a presión fija. Sobre el plano de las fracciones molares (x^1 y x^2) se pueden representar las sucesivas secciones del diagrama correspondientes a distintas temperaturas, proyectándolas como *curvas de nivel o isotermas*.

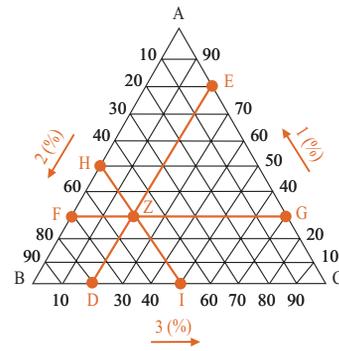


Figura 5.5.2

De esta forma es posible representar los sistemas ternarios mediante diagramas planos en los que aparezcan explícitamente dos fracciones molares. Como en la práctica suele ser preferible que se reflejen en el diagrama las tres fracciones molares, aunque no sean independientes, se recurre habitualmente a los diagramas triangulares.

El método de Gibbs-Roozeboom emplea un triángulo equilátero para la representación gráfica, debido a que sus propiedades geométricas resultan muy convenientes, aunque se puede emplear un triángulo cualquiera.

Cada vértice del triángulo representa un componente puro y cada lado representa una mezcla binaria, en la que está ausente el componente correspondiente al vértice opuesto.

Así, en la Figura 5.5.2, el vértice *A* corresponde a componente 1 puro, el *B* a componente 2 y el *C* representa 3 puro; en cuanto a los lados, el *AB* corresponde a mezclas de los componentes 1 y 2, el *BC* a mezclas 2-3 y el *CA* a mezclas 3-1.

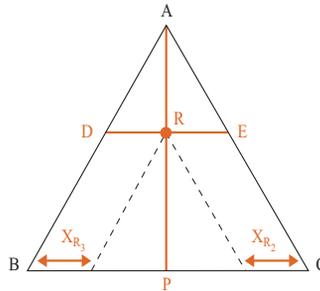


Figura 5.5.3

Las líneas paralelas a cada lado representan los diferentes porcentajes del componente del vértice opuesto: por ejemplo, cualquier punto de la línea *FG* representan un sistema en el que hay variaciones de los componentes 2 y 3, para una cierta proporción fija (30%) de 1. Cada punto interior del triángulo representa una mezcla ternaria. Por ejemplo, el punto *Z* representa una mezcla constituida por 30% de 1 (recta *FG*), 50% de 2 (recta *HI*) y 20% de 3 (recta *DE*).

Veamos algunas propiedades geométricas de los diagramas triangulares, que nos serán útiles en el estudio de los sistemas ternarios.

1) El lugar geométrico de los sistemas que contienen dos de los componentes en una relación constante es una recta que pasa por el vértice correspondiente al otro componente (Figura 5.5.3)

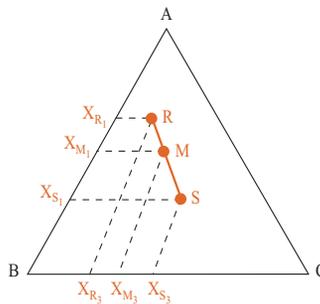


Figura 5.5.4

2) El punto representativo del sistema *M*, obtenido al mezclar otros dos *R* y *S*, de los mismos componentes, se encuentra sobre el segmento *RS* y además se verifica (ver Figura 5.5.4):

$$\frac{n_S}{n_R} = \frac{RM}{MS} \quad (5.5.1)$$

Los puntos R y S describen la línea binodal $MRSN$ y se van aproximando hasta confundirse en el punto de pliegue K , en el que la línea de unión es tangente a la binodal. En el punto K desaparece la diferencia entre las dos fases conjugadas y el sistema se convierte en homogéneo. Dicho punto tiene el carácter de un punto crítico, pero se diferencia esencialmente del binario en que se llega a él a temperatura constante.

Las líneas de unión son características de cada sistema y no son necesariamente horizontales ni paralelas: es frecuente que converjan en un punto situado sobre la prolongación de un lado del triángulo. Las líneas de unión se determinan experimentalmente analizando la composición de las diversas mezclas.

Si a la mezcla binaria inicial de 2 y 3 le seguimos añadiendo más componente 1, manteniendo invariables las cantidades de aquéllos, de acuerdo con la primera propiedad de los diagramas triangulares, el punto representativo del sistema describirá la recta DA . Siempre que dicho punto se encuentre por debajo de la línea binodal, el sistema mostrará su miscibilidad parcial, separándose dos fases líquidas y representadas por pares de puntos como R y S , E y F , etc., hasta llegar a la línea binodal, a partir de la cual se agota una de las fases y el sistema se hace homogéneo.

Si se parte de una mezcla binaria de 1 y 2 en cantidades invariables, tal como la correspondiente al punto H' , y se va añadiendo componente 3, el punto representativo describirá la recta $H'C$, de forma que el sistema tendrá primero una fase, después dos (al cortar la línea binodal) y finalmente una de nuevo (al volver a cortar la línea binodal).

Para una cierta cantidad de 3, el sistema resultante vendrá representado por un punto como el H situado sobre $H'C$, dentro del área encerrada por la línea binodal. El sistema está formado por las fases α y β , representadas respectivamente por R y S . En el diagrama vemos que, al pasar de H' a R y S , la fase α (representada por R) es más pobre en 1 que la disolución primitiva H' y la fase β (representada por S) es más rica en 1 que H' .

5.5.2 Influencia de la temperatura

Hasta ahora hemos estudiado lo que ocurre cuando dos componentes del sistema ternario son parcialmente miscibles, pero como se anunciaba al principio de este párrafo, podemos encontrar mezclas líquidas ternarias con miscibilidad parcial entre uno, dos o los tres pares de componentes. Veamos lo que ocurre en estos casos.

Cuando dos pares de componentes son parcialmente miscibles, se pueden dar los dos casos representados en la Figura 5.5.7. En el caso a) hay dos líneas binodales, cada una con su punto de pliegue. En el caso b) las dos curvas están unidas y

desaparecen los puntos de pliegue. Generalmente se pasa del tipo a) al b) al disminuir la temperatura, ya que disminuye la solubilidad.

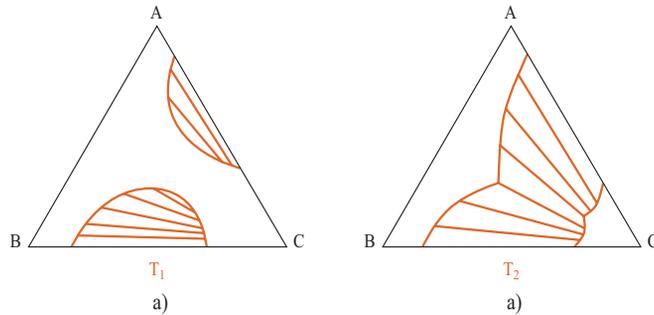


Figura 5.5.7

Cuando existe miscibilidad parcial entre los tres pares de componentes, pueden aparecer tres curvas binodales separadas (una por cada par de componentes), como se dibuja en la Figura 5.5.8 a).

Si la miscibilidad es menor, lo que ocurre con frecuencia al disminuir la temperatura, se pueden unir dos de las curvas binodales de forma análoga a como ocurría en la Figura 5.5.7 b). Pero también pueden llegar a unirse las tres curvas y entonces el diagrama toma la forma de la Figura 5.5.8 b). En ella, las regiones próximas a los vértices *A*, *B*, y *C* son monofásicas y las contenidas en las zonas con líneas de unión son bifásicas. En la región contenida en el triángulo *A'B'C'*, el sistema está formado por tres fases *A'*, *B'* y *C'*, cuyas composiciones permanecen fijas mientras no se cambie la presión ni la temperatura.

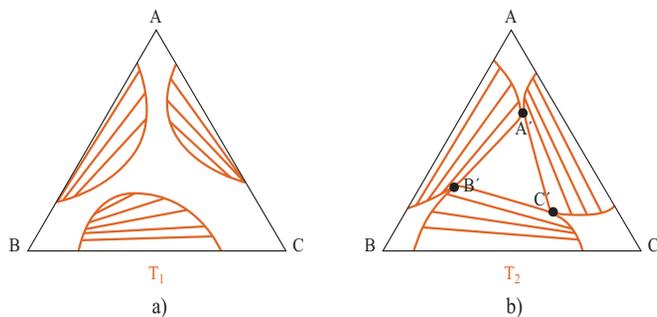


Figura 5.5.8

En general, al aumentar la temperatura se altera la extensión y la forma de las regiones bifásicas. En la Figura 5.5.9 se muestra un ejemplo típico para un sistema en el que un aumento de temperatura produce una mayor solubilidad mutua entre dos de los componentes del sistema ternario. En esta figura se ha representado la temperatura como una coordenada adicional.

Como siempre, el estado del sistema a cada temperatura vendrá representado por una rebanada de este diagrama, es decir, por el corte del diagrama según un plano $T = cte.$ perpendicular al eje vertical. Realizando sucesivos cortes a distintas temperaturas se obtendrán secciones del diagrama que se pueden proyectar conjuntamente sobre el plano. Se obtienen así diagramas como el de la Figura 5.5.10 en donde se observa cómo al elevar la temperatura aumenta la solubilidad y disminuye el área encerrada por la línea binodal. Ocurre lo contrario al enfriar el sistema.

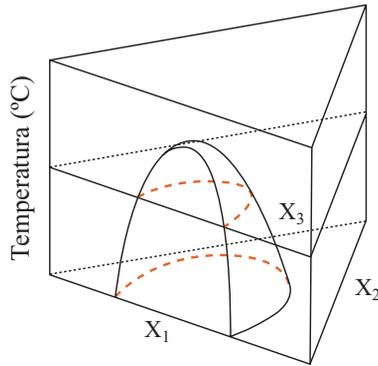


Figura 5.5.9

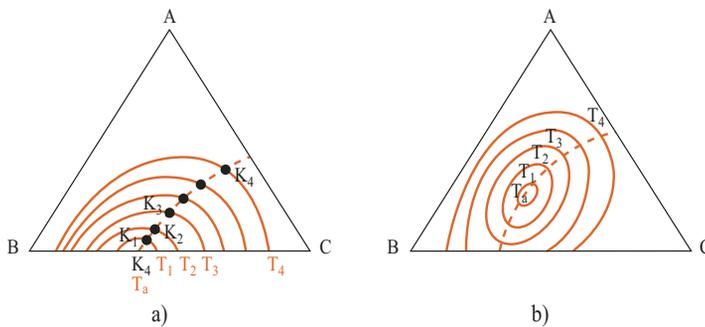


Figura 5.5.10

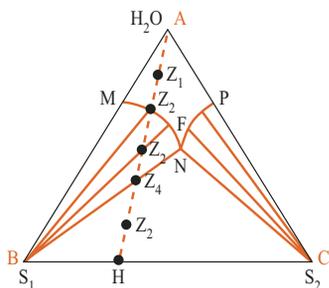


Figura 5.5.11

5.5.3 Solubilidad de sales

Entre los sistemas con una fase sólida y dos líquidas, son interesantes los constituidos por dos sales con un ión común y agua. Cada sal influye sobre la solubilidad de la otra en el disolvente. La Figura 5.5.11 representa un caso típico. El punto M representa la disolución saturada de S_1 en agua en ausencia de S_2 . El tramo BM comprende diferentes cantidades de S_1 sólido en equilibrio con la disolución saturada M . Los puntos entre M y A representan disoluciones no saturadas de S_1 en H_2O .

En el lado AC del diagrama ocurre igual, de forma que P representará la solubilidad de S_2 en agua en ausencia de S_1 , en PC volveremos a encontrar sólido (S_2 en este caso) en equilibrio con disolución saturada y en AP disolución no saturada. La presencia de S_2 cambia la solubilidad de S_1 a lo largo de la línea MFN , mientras que la presencia de S_1 produce la variación de la solubilidad de S_2 según PN . El punto N representa una disolución saturada con relación a S_1 y a S_2 . Las líneas de unión conectan la composición de la disolución saturada y del sólido en equilibrio con ella. La región $AMNP$ corresponde a una disolución acuosa homogénea, que gozará de dos grados de libertad. En BMN y CNP existen mezclas de agua y S_1 y S_2 sólidas, respectivamente y el sistema dispondrá en estas regiones de un grado de libertad. En BNC existen a la vez una fase líquida N y las dos sólidas S_1 y S_2 .

Si tomamos una disolución Z_1 y empezamos a evaporar agua a temperatura constante, el punto representativo se desplazará sobre la recta AH . Al llegar a Z_2 precipita el primer cristal de S_1 (punto B) y, conforme progresa la cristalización, se pasa por puntos como el Z_3 , que corresponde a la coexistencia de líquido F y S_1 sólido. En Z_4 el líquido tiene la composición N y, a partir de ese momento, aparece el sólido S_2 . Finalmente, al llegar a H sólo quedan las sales sólidas S_1 y S_2 . Un ejemplo típico de este tipo de diagrama lo proporciona el sistema H_2O , NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$.

Son posibles otros muchos casos, varios de los cuales se representan en las siguientes figuras. Si una de las sales forma un hidrato $S_2 \cdot nH_2O$, el diagrama tomará la forma indicada en la Figura 5.5.12 a), que tiene la particularidad de que cualquier punto representativo del sistema contenido en el triángulo inferior corresponde a la existencia exclusiva de los tres sólidos S_1 , S_2 y $S_2 \cdot nH_2O$. Si el sistema está constituido por sales hidratadas y anhidras, el diagrama toma la forma de la Figura 5.5.12 b).

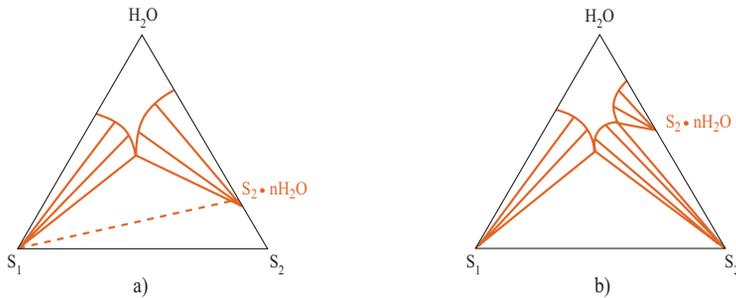


Figura 5.5.12

5.5.4 Sistemas con tres fases sólidas

Para terminar el estudio de los sistemas ternarios, vamos a considerar el caso en el que pueden coexistir fases sólidas y líquido. Supondremos que los tres componentes son totalmente insolubles en estado sólido, de forma que las únicas fases sólidas posibles son las constituidas por los componentes 1, 2 y 3 puros. La Figura 5.5.13 representa el diagrama tridimensional de este tipo de sistemas, en el que además de las composiciones se ha dibujado la influencia de la temperatura, lo que da una idea global de su comportamiento a presión constante.

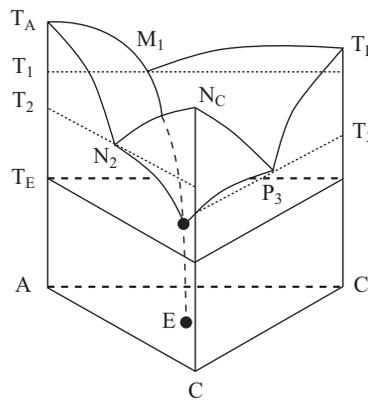


Figura 5.5.13

Los puntos de fusión de los componentes puros vienen representados por T_A , T_B y T_C . Cada par de componentes forma un sistema binario con un eutéctico: M_1 es el del sistema A-B, N_2 es el de A-C y P_3 es el de C-B. En general, todos estos puntos aparecen a temperaturas diferentes.

Lo más destacable es que el sistema forma también un eutéctico ternario, T_E , que aparece al mezclar los tres componentes. Por encima de las superficies curvas, el sistema es líquido, y a temperaturas inferiores a T_E , es sólido. Según la regla de las fases, el punto T_E tiene un único grado de libertad, ya que en él coexisten cuatro fases: el líquido y tres sólidos puros. Al fijar la presión quedarán determinadas tanto la temperatura como la composición del sistema.

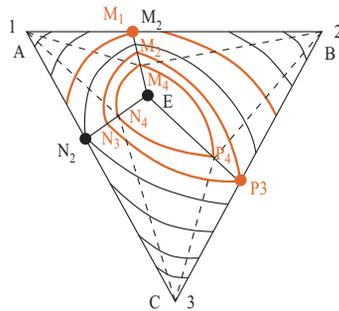


Figura 5.5.14

Para la representación de estos sistemas, como es habitual, se utilizan diagramas planos sobre los que se proyectan sucesivas secciones del diagrama tridimensional por planos $T=\text{cte.}$, tal como se representa en la Figura 5.5.14. Obsérvese que se trata de un diagrama triangular enteramente análogo a los ya vistos, con la particularidad de incorporar información correspondiente a distintas temperaturas y que se ha dibujado con un vértice hacia abajo (en lugar de un lado hacia abajo) para establecer la correspondencia visual con el diagrama de la Figura 5.5.13.

A una cierta temperatura comprendida entre T_E y T_3 existe una zona central del diagrama rodeada por la curva $M_4N_4P_4$, en la que es estable la fase líquida sola. En las zonas del tipo AM_4N_4 , comprendida entre el arco M_4N_4 y las rectas AM_4 y AN_4 , existe una mezcla de un líquido y un sólido puro (en AM_4N_4 el sólido es 1). En las regiones como AN_4C , hay una mezcla de un líquido (N_4 en este caso) y dos sólidos puros (1 y 3).

Al disminuir la temperatura, la curva se va contrayendo hasta reducirse al *eutéctico ternario E* a la temperatura T_E . Al aumentar la temperatura, por el contrario, la zona central de mezcla líquida ternaria se abre, pasando a curvas como la $P_3M_3N_3$, en donde encuentra el *eutéctico binario P3*. Análogamente ocurre con los otros eutécticos binarios N_2 y M_1 . A temperaturas suficientemente elevadas el sistema se presenta como un líquido homogéneo.

En ocasiones es útil indicar en el propio diagrama las temperaturas a las que se van obteniendo las sucesivas curvas, como en la Figura 5.5.15 en la que se representa el sistema Wollastonita (CaSiO_3)-Esfena (CaSiTiO_5)-Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Con fines prácticos, en la Figura 5.5.16 se representa este mismo sistema dibujando sólo las curvas frontera entre las regiones de estabilidad de cada una de las especies presentes. En esta figura puede seguirse el enfriamiento de un líquido A sin modificar su composición. El punto A, en un diagrama de tres dimensiones, como el de la Figura 5.5.13, se desplazará en vertical bajando desde la zona de estabilidad del líquido hasta alcanzar la superficie límite líquido-sólido en el campo de la anortita (en el diagrama plano este trayecto se proyecta sobre el propio punto A). En ese momento la anortita comienza a cristalizar y el líquido pierde contenido en anortita, provocando un cambio en su composición que hará que el punto representativo se aleje del vértice de la anortita: la continua precipitación de la anortita al disminuir la temperatura cambia la composición del líquido residual desde A hacia B.

Al llegar a *B* el líquido alcanza la región de estabilidad de la wollastonita y entonces comienza ésta a precipitar, junto con la anortita. Al haber tres fases, sólo queda una libertad (la presión está fijada), lo que significa que las tres fases sólo pueden coexistir a lo largo de una línea que define los límites de composición del líquido, es decir, la línea frontera entre las regiones de estabilidad de las fases. En consecuencia, la composición del sistema va cambiando según la línea *BC*, hasta que se alcanza la región de estabilidad de la esfena; en ese momento comienza ésta también a precipitar y como ahora hay 4 fases, el sistema no tiene libertades y aparece un punto invariante. Aunque se continúe extrayendo calor del sistema, las composiciones y la temperatura permanecen constantes, hasta que se consuma el líquido. Éste es el eutéctico ternario del sistema.

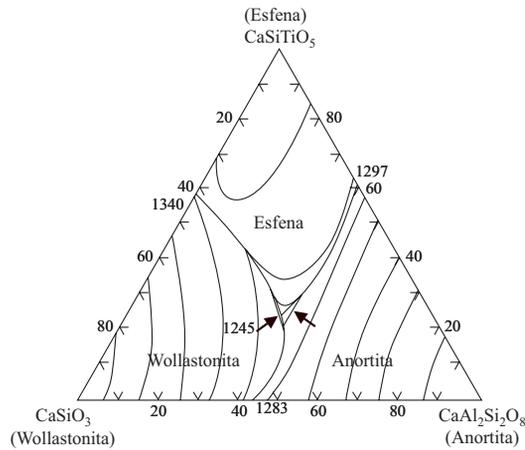


Figura 5.5.15

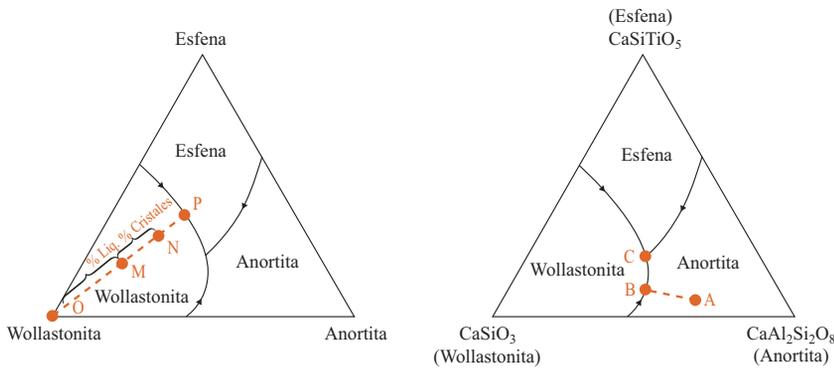


Figura 5.5.16

Es posible utilizar la regla de la palanca para determinar las cantidades de distintas fases en diversas situaciones durante la cristalización o fusión. Consideremos el líquido *M* situado en la región de la wollastonita. Al enfriar llega hasta la superficie límite del líquido y comienza a cristalizar wollastonita, con lo cual el líquido cambia su composición, alejándose del vértice de la wollastonita. La cantidad en la que el líquido ha cambiado su composición necesariamente está relacionada con la

cantidad de wollastonita que ha precipitado. Cuando el líquido ha cambiado su composición a N , la distancia MN representa la proporción de cristales de wollastonita que se han formado y la distancia entre el punto O de la wollastonita y el líquido original M representa la proporción de líquido residual. Los porcentajes de estas fases se pueden determinar mediante las expresiones:

$$\frac{MN}{ON} = \% \text{ cristales wollastonita}$$

$$\frac{OM}{ON} = \% \text{ líquido}$$

Al continuar enfriando, la wollastonita continúa precipitando hasta que se alcanza la región de la esfena, momento a partir del cual cristalizarán conjuntamente, siguiendo la línea límite hacia el eutéctico.

Electroquímica

6 ELECTROQUÍMICA

6.1 Introducción

Para describir la tendencia de una sustancia a reaccionar con otra hay que considerar, además de las constantes de equilibrio usadas en la ley de acción de masas y la entalpía libre (también llamada función de Gibbs) (capítulo 4), el potencial de oxidación – reducción.

Potencial de Oxidación

Muchos elementos se encuentran en la naturaleza en distintos estados de oxidación. El hierro por ejemplo se encuentra como metal nativo (oxidación 0), compuestos ferrosos (oxidación 2+), y como compuestos férricos (oxidación 3+). De igual manera es posible encontrar manganeso (2, 3, 4), azufre (-2, 0, +6), vanadio (+3, +4, +5), cobre (0, 1, 2), cobalto (2, 3), nitrógeno (-3, 0, 5) y muchos otros...

Por *oxidación* se entiende el incremento de valencia positiva, o bien la disminución de valencia negativa¹. Por *reducción* se entiende lo contrario. Por ejemplo, en una reacción del tipo:

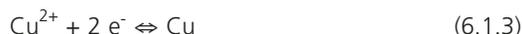
Oxidación
Reducción



el cinc es oxidado por el cobre (el Zn incrementa su valencia positiva al perder dos electrones).

Si se colocase una lámina de cinc dentro de una disolución de sulfato de cobre, tendríamos los reactivos de la ecuación (6.1.1) lo cual daría lugar al picado de la lámina de cinc, debido a que algunos átomos pasarían a la disolución y a una deposición de cobre en la lámina, debido a que algunos cationes de cobre abandonarían la disolución. Otro efecto medible es un aumento de temperatura de la disolución debido a la reacción, así como un cambio de coloración del líquido debido a la disminución del cobre en disolución.

Dicha reacción puede descomponerse como suma de dos reacciones, una de oxidación (6.1.2) y otra de reducción (6.1.3):



¹ El nombre de oxidación se debe a que originariamente se pensó que este tipo de reacciones se daban exclusivamente con la reacción de las sustancias con oxígeno, como por ejemplo $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

la posibilidad de aprovechar el movimiento electrónico mediante una pila electroquímica para generar un potencial eléctrico. Dicha construcción se utiliza, efectivamente, y entre otras cosas permite la determinación del potencial de oxidación (también denominado, potencial redox, potencial de reducción, y potencial de oxidación-reducción), que es una medida cuantitativa de la variación de energía necesaria para añadir o quitar electrones de la estructura de un elemento en un estado de oxidación definido.

6.2 Oxidación y reducción (redox)

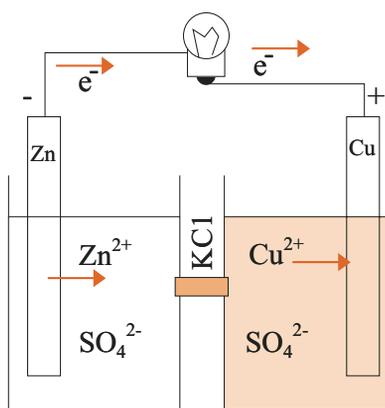


Figura 6.2.1 Pila de Daniel

La pila de Daniel (inventada en el siglo XIX y empleada extensamente en redes telegráficas) se fundamenta en la reacción (6.1.1). Consta de dos electrodos de cinc y cobre inmersos respectivamente en disoluciones acuosas de ZnSO_4 y CuSO_4 .

Fuerza ElectroMotriz
(f.e.m.)

Las pilas electroquímicas construidas de este modo ofrecen una tensión de vacío, o FuerzaElectroMotriz (f.e.m.), ε , que guarda relación con la tendencia de dichas sustancias a reaccionar entre sí. Podríamos decir que la f.e.m. mide la avidez de las sustancias por coger electrones.

Es posible asignar un potencial ε a todo electrodo si se toma como referencia un mismo electrodo, con el que se comparan todos los demás. Para poder comparar entre sí las distintas sustancias se decidió utilizar un electrodo de hidrógeno (gas que baña a un electrodo de platino en presencia de agua) como electrodo de referencia, en el cual se produce la reacción:



al cual se le ha asignado arbitrariamente un potencial de 0 V.

Se denomina potencial de reducción de un electrodo genérico al valor de la f.e.m. de la pila formada con el electrodo de referencia a la izquierda. Gracias al estudio comparativo de las distintas reacciones de oxidación - reducción (redox) se han determinado los potenciales de distintas sustancias (Tabla 6.2.1). Los valores dados en la Tabla 6.2.1 son valores normales y se denominan ϵ^0 , esto quiere decir que las concentraciones de las disoluciones son 1 M y que se han medido 25 °C y 1 atm.

Tabla 6.2.1 Potenciales de oxidación normales de diferentes semireacciones

Semireacción			ϵ^0 (V)
Zn (s)	\rightleftharpoons	$Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,76
H ₂ S(g)	\rightleftharpoons	$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^-$	-0,34
H ₂ (g)	\rightleftharpoons	$2 H^+ + 2 e^-$	0,00
Cu+	\rightleftharpoons	$Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,16
FeCO ₃ (siderita) + H ₂ O	\rightleftharpoons	Fe_3O_4 (magnetita) + 3 CO ₂ (g) + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	+0,32
Cu (s)	\rightleftharpoons	$Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,34
Fe ²⁺	\rightleftharpoons	$Fe^{3+} + e^-$	+0,77
Fe ²⁺ + 3H ₂ O	\rightleftharpoons	$Fe(OH)_3$ (s) + 3 H ⁺ + e ⁻	+1,06
FeCO ₃ (siderita) + 3H ₂ O	\rightleftharpoons	$Fe(OH)_3$ (s) + HCO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + e ⁻	+1,08
2 H ₂ O	\rightleftharpoons	O_2 (g) + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	+1,23
Mn ²⁺	\rightleftharpoons	$Mn^{3+} + e^-$	+1,23

Gracias a la Tabla 6.2.1 es posible determinar si dos sustancias van a reaccionar y en qué sentido. Considerando dos sustancias cualesquiera dentro de la tabla, la que esté por arriba (ϵ^0 menor) se oxidará frente a la que esté por debajo (ϵ^0 mayor).

Volviendo al ejemplo del zinc y el cobre, si planteamos la reacción según (6.1.1) entonces, acudiendo a la Tabla 6.2.1 es posible determinar el potencial de la pila, que tendrá una f.e.m. de $-0,76 - (+0,34) = -1,10$ V.

La entalpía libre de la reacción mide el máximo trabajo realizable por la pila, que no es otra cosa que el potencial por la carga. Expresado matemáticamente resulta:

$$\Delta G^0 = z \epsilon^0 F \quad (6.2.2)$$

donde:

ΔG^0 es la entalpía libre normal de la reacción

Potencial Normal

z es el número de electrones intercambiados entre las dos semireacciones para equilibrar la reacción redox global.

F es la constante de Faraday, la carga en culombios de un mol de electrones (96 500 C/mol de e^-)

ϵ^0 es el potencial normal de la pila.

La reacción será posible siempre que su potencial sea negativo, ya que según la ecuación (6.2.2) ello implica $\Delta G^0 < 0$.

Como por otro lado

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad (6.2.3)$$

es posible relacionar en el estado normal la ecuación (6.2.2) y (6.2.3) dando lugar a:

$$- RT \ln K = z \epsilon^0 F \quad (6.2.4)$$

Como a su vez, recordando el cociente de reacción referido a las actividades, A_a

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln A_a \quad (6.2.5)$$

es posible llegar a la ecuación de Nerst:

$$\epsilon = \epsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln A_a \quad (6.2.6)$$

Hay que dejar claro que el potencial de la reacción no depende de la cantidad de materia, aunque sí influye en la cantidad de corriente, en las entalpías, entropías, y entalpías libres de la reacción. Así pues para determinar el potencial de una pila, se sumarán los potenciales de los electrodos correspondientes, uno como oxidante y otro como reductor, sin afectar el potencial por el coeficiente estequiométrico necesario para el balance de la reacción.

6.3 Concepto de pH y Eh

PH

El pH es una medida de la actividad del ion hidrógeno (H^+), que al fin y al cabo es un protón.

El ión hidrógeno no se encuentra en el agua como H^+ , pues al ser polar la molécula de agua, se crean iones hidronio (H_3O^+).

Se define el pH como el logaritmo decimal, cambiado de signo, de la actividad del ión hidronio (H_3O^+), aunque habitualmente por simplificar se suele escribir:

$$\text{pH} = \log [\text{H}^+] \quad (6.3.1)$$

Dicha definición proviene de la ecuación de ionización del agua:



cuya constante de equilibrio a 25 °C es:

$$K = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6.3.3)$$

En el caso del agua como sustancia pura se verifica que $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, con lo que el pH neutro es por tanto $\text{pH}=7$. Gracias a este valor es posible distinguir el carácter ácido ($\text{pH}<7$) o básico ($\text{pH}>7$) de las disoluciones en función del pH.

Usualmente, se utiliza E^0 ó ε^0 para hacer referencia al potencial normal y Eh para hacer referencia al potencial en otras condiciones. Se eligió la nomenclatura "Eh" para remarcar que cuantifica la electronegatividad de la sustancia referida al electrodo de hidrógeno.

Si se consideran 25 °C de temperatura y haciendo uso de todas las constantes de la ecuación (6.2.6), es posible escribir:

$$Eh = \varepsilon^0 - \frac{0,0257}{z} \ln A_a \quad (6.3.4)$$

Eh

o, pasando a logaritmo decimal,

$$Eh = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \log A_a \quad (6.3.5)$$

También se usa en la bibliografía el concepto "pe", en lugar de Eh, para aumentar la semejanza con el pH. El "pe" es un número adimensional proveniente de considerar la actividad de los electrones:

"pe"

$$pe = - \log (a_{e^-}) \quad (6.3.6)$$

Se puede comprobar que:

$$pe = \frac{F}{2,3RT} Eh \quad (6.3.7)$$

y considerando de nuevo los 25 °C y 1 atm, llegamos a:

$$pe = \frac{Eh}{0,059V} \quad (6.3.8)$$

por lo que se hace patente que el “*pe*” no tiene unidades y que “*pe*” y “*Eh*” son cantidades proporcionales, con una constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura.

El pH del agua que se encuentra en la naturaleza está controlado por varias reacciones relacionadas con los iones más comunes, sólidos, gases e incluso por sustancias solubles, pero sin carácter iónico.

En la naturaleza el valor de Eh varía entre + 0,8 V a -0,5 V y el valor de pH varía entre 1.0 y 10.0.

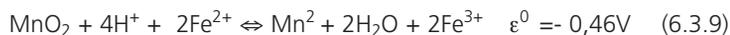
Existen varios factores que pueden alterar los valores de Eh y pH, principalmente los siguientes: procesos orgánicos de fotosíntesis, respiración, descomposición; reacciones de oxidación-reducción de hierro, azufre, nitrógeno y carbono; balance en el agua entre el CO₂ disuelto y el CaCO₃ de las rocas.

Tabla 6.3.1 Intervalos de pH y Eh para distintos materiales y los parámetros que los controlan. ^[489]

Material	pH	Eh (mV)	Controlado por
Agua de meteorización	4 a 8	+800 a +300	Cantidad de CO ₂ , O ₂ disuelto.
Turbera			
depresión	7 a 8	+500 a valores negativos	Topografía, reacciones orgánicas
montículo	3 a 7	+500 a valores negativos	
Suelos	2,8 a 10	+750 a -350	Cantidad de agua y tipos de minerales presentes; contenido orgánico
Agua subterránea	5 a 9	+500 a -100	Rocas circundantes, reacciones orgánicas
Agua mineral			
Zona oxidada	2 a 9	+800 a +200	Oxidación de la piritita
Zona primaria	6 a 9	+200 a -100	Rocas circundantes
Agua potable de ríos y lagos	4 a 10	+600 a -100	Cantidad y tipo de material disuelto

Sedimentos en agua potable	4 a 9	+600 a -200	Composición de los sedimentos (orgánica e inorgánica)
Sedimentos marginales marinos	5 a 10	+500 a -400	Grado de insolación, tipo y cantidad de flora y fauna, composición sedimentos
Agua de mar	6 a 10	+500 a -200	Algas, balance entre CO ₂ y CaCO ₃ .
Sedimentos en mar abierto	6 a 9	+600 a -400	Algas, balance entre CO ₂ y CaCO ₃ ; composición sedimentos.
Aguas geotermales	0,85 a 9,5	+700 a -185	Muchos factores.

Debe tenerse presente que la entalpía libre de reacción varía al variar las concentraciones de las sustancias y que gracias a la ecuación de Nerst puede calcularse. Si se tiene por ejemplo una reacción de manganeso con hierro:



en una disolución con pH=3 y una concentración unidad del resto de las sustancias, considerando que la disolución tiene comportamiento ideal, y la ecuación de Nerst, se puede escribir:

$$\epsilon = -0,4 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{Fe}^{2+}}^2} = -0,4 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1 \cdot 1^2}{(10^{-3})^4 \cdot 1^2} = -0,10\text{V} \quad (6.3.10)$$

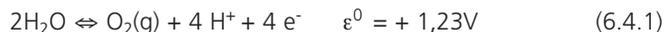
Luego al disminuir el pH disminuye el Eh. La conclusión que resulta del ejemplo es que al disminuir el pH (disoluciones ácidas) disminuye la tendencia de la reacción hacia la derecha. Ello es coherente con la consideración de que al disminuir la concentración de los reactivos (en la reacción (6.3.4) propuesta los iones hidrógeno son reactivos), disminuye la tendencia de la reacción a producirse.

La variación de potencial con la concentración es el fundamento de las pilas denominadas de concentración porque se basan en disoluciones iguales en composición, pero no en concentración para ambos electrodos.

Una observación importante es que, si se considera válida la suposición de idealidad de las disoluciones entonces Aa viene dado por las concentraciones como Ac, tal como se establece en la Ley de Acción de Masas.

6.4 Diagramas Eh-pH

Podemos calcular los valores teóricos de Eh en la naturaleza. El límite superior de Eh lo define la reacción del agua:



ya que no existe otro oxidante en la naturaleza más fuerte, capaz de oxidar el agua para producir oxígeno gaseoso.

El potencial natural de esta reacción proviene de la ecuación (6.3.5) que aplicada a la reacción (6.4.1) resulta,

$$\varepsilon = +1,23 + \frac{0,059}{4} \log \left(\left[\text{H}^+ \right]^4 p_{\text{O}_2} \right) \quad (6.4.2)$$

Teniendo en cuenta que el aire está aproximadamente compuesto de un 21 % de oxígeno podemos estimar que $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$:

$$\varepsilon = +1,23 - 0,059\text{pH} + 0,015 \log(0,2), \quad (6.4.3)$$

con lo que obtenemos la expresión buscada del *límite superior del Eh*:

$$\boxed{\text{Eh} = 1,22 - 0,059\text{pH}} \quad (6.4.4)$$

Por otra parte el límite inferior vendrá impuesto por



ya que hay pocos agentes reductores naturales capaces de producir hidrógeno gaseoso a partir del ión hidrógeno del agua.

Igualmente, utilizando la ecuación (6.3.5) aplicada a la reacción (6.4.5) resulta

$$\varepsilon = 0,00 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]} \right) = 0,00 + \frac{0,059}{2} \log \left([\text{H}^+]^2 \right) - \frac{0,059}{2} \log([\text{H}_2]) \quad (6.4.6)$$

El menor valor del Eh (que es el objeto de este planteamiento), se dará con el mayor valor de la actividad del hidrógeno molecular, cuya presión nunca podrá ser superior a la presión atmosférica (1 atm), con lo que el límite inferior de Eh viene dado por

$$\epsilon = + 0,059\text{pH}$$

(6.4.7)

El intervalo de potenciales de oxidación en ambientes naturales determina por tanto las reacciones que pueden tener lugar, y están teóricamente limitadas en medios acuosos por los límites impuestos por las ecuaciones (6.4.4) y (6.4.7).

Toda forma oxidada de cualquier pareja con un potencial superior al dado por la ecuación (6.4.4) descompondrá el agua liberando oxígeno molecular en forma de gas. Toda forma reducida con un potencial inferior al dado por la ecuación (6.4.7) descompondrá el agua liberando hidrógeno molecular en forma de gas.

En la práctica no se cumplen tan estrictamente estos límites teóricos, ya que se requiere un potencial superior al teórico. Sin embargo la química de la sedimentación sí considera que dichas ecuaciones controlan mayoritariamente los procesos de oxidación y reducción.

La disolución, transporte y deposición de elementos en la naturaleza para dos o más estados de oxidación, están influenciados en su mayor medida directamente por el potencial de oxidación del ambiente. Ya que, a la vista de la Figura 6.3.1 se observa que el potencial de oxidación de muchas reacciones decrece rápidamente con el aumento de pH, generalmente la oxidación se ve favorecida en disoluciones alcalinas.

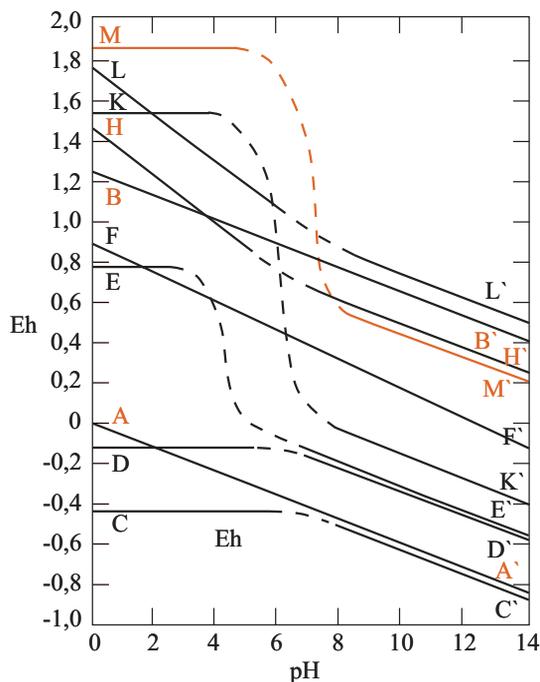


Figura 6.3.1 Variación de los potenciales de oxidación con el pH de diversas reacciones. Leyenda en Tabla 6.3.2

Tabla 6.3.2 Potenciales de oxidación normales de diferentes semireacciones²

Leyenda	Semireacción		ϵ^0 (V)	
	Zn (s)	\Leftrightarrow	$Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,76
	H ₂ S(g)	\Leftrightarrow	$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^-$	-0,34
A	H ₂ (g)	\Leftrightarrow	$2 H^+ + 2 e^-$	0,00
	Cu ⁺	\Leftrightarrow	$Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,16
	FeCO ₃ (siderita) + H ₂ O	\Leftrightarrow	Fe_3O_4 (magnetita) + 3 CO ₂ (g) + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	+0,32
	Cu (s)	\Leftrightarrow	$Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,34
E	Fe ²⁺	\Leftrightarrow	$Fe^{3+} + e^-$	+0,77
	Fe ²⁺ + 3H ₂ O	\Leftrightarrow	$Fe(OH)_3$ (s) + 3 H ⁺ + e ⁻	+1,06
	FeCO ₃ (siderita) + 3H ₂ O	\Leftrightarrow	$Fe(OH)_3$ (s) + HCO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + e ⁻	+1,08
B	2 H ₂ O	\Leftrightarrow	$O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^-$	+1,23
K	Mn ²⁺	\Leftrightarrow	$Mn^{3+} + e^-$	+1,51
M	Co ²⁺	\Leftrightarrow	$Co^{3+} + e^-$	+1,84
L	Ni ²⁺ + 2 H ₂ O	\Leftrightarrow	$NiO_2 + 4 H^+ + 2 e^-$	1,75
H	Pb ²⁺ + 2 H ₂ O	\Leftrightarrow	$PbO_2 + 4 H^+ + 2 e^-$	1,46
F	NH ₄ ⁺ + 3 H ₂ O	\Leftrightarrow	$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^-$	0,84
L'	Ni(OH) ₂ + 2 OH ⁻	\Leftrightarrow	$NiO_2 + 2H_2O + 2 e^-$	0,49
B'	4 OH ⁻	\Leftrightarrow	$O_2 + 2H_2O + 4 e^-$	0,40
H'	PbO + 2 OH ⁻	\Leftrightarrow	$PbO_2 + H_2O + 2 e^-$	0,25
M'	Co(OH) ₂ + OH ⁻	\Leftrightarrow	$Co(OH)_3 + e^-$	0,2
	S ²⁻ + 4 H ₂ O	\Leftrightarrow	$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^-$	0,14
F'	NH ₃ + 9 OH ⁻	\Leftrightarrow	$NO_3^- + 6 H_2O + 8 e^-$	-0,12
K'	Mn(OH) ₂ + OH ⁻	\Leftrightarrow	$Mn(OH)_3 + e^-$	-0,40
E'	Fe(OH) ₂ + OH ⁻	\Leftrightarrow	$Fe(OH)_3 + e^-$	-0,56

Ejemplos de aplicación de los diagramas Eh-pH:

- Los altos potenciales requeridos para convertir cobalto bivalente (Co²⁺) en trivalente (Co³⁺) en una solución ácida indica que el mineral heterogenita (CoO(OH)) se depositará de disoluciones alcalinas, para las cuales el potencial de oxidación es mucho menor.

² Brownlow, Arthur H.; Geochemistry. Ed3. Prentice Hall. ISBN 0-13-398272-6. 1979

- Los altos potenciales requeridos para convertir plomo bivalente (Pb^{2+}) en PbO_2 indican que el mineral platnerita (PbO_2) se depositará de disoluciones alcalinas, para las cuales el potencial de oxidación es mucho menor.

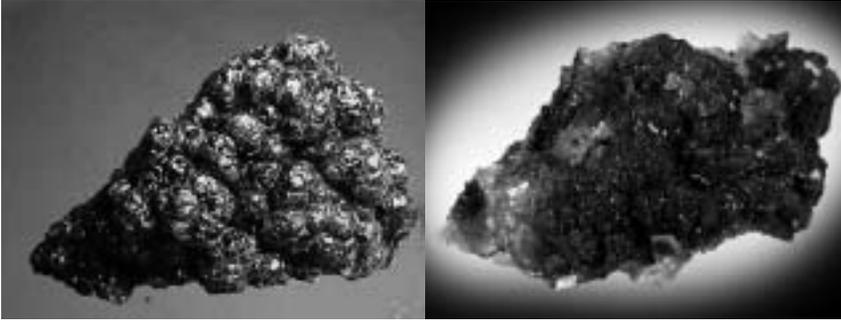


Figura 6.3.2 Izquierda: heterogenita. Derecha: Platnerita (parte negra). Fuente: web sobre minerales: <http://webmineral.com>

Los diagramas Eh-pH proporcionan un sistema útil para ilustrar los campos de estabilidad de distintos minerales en ambientes húmedos. El sistema Mn-H₂O es un ejemplo ilustrativo de diagrama Eh-pH (Figura 6.3.3) en el cual se muestra claramente por qué no puede encontrarse manganeso como metal nativo.

En condiciones medioambientales reductoras el manganeso está presente como compuestos de manganeso en disoluciones ácidas, y precipita como $Mn(OH)_2$ cuando el pH excede 8 (para una actividad unidad de Mn; se requiere un pH mayor para la precipitación en disoluciones más diluidas, de acuerdo con la ley de acción de masas). Según van siendo las condiciones ambientales más oxidantes, el campo de los iones de manganeso se retrae hacia disoluciones más ácidas; en la parte básica ó alcalina del diagrama el $Mn(OH)_2$ (pirocroita) va siendo reemplazado por Mn_3O_4 (Hausmannita), $MnOOH$ (manganita), y MnO_2 (pirolusita). Bajo condiciones altamente oxidantes el MnO_2 es la fase estable para todo el rango de pH. En el diagrama se encuentra también la razón por la que no se pueden encontrar permanganatos (MnO_4^-) en condiciones geológicas; las disoluciones en agua de permanganato son inestables y se descomponen lentamente, liberando oxígeno y precipitando en forma de MnO_2 .

En la figura 6.3.4 se ha resumido, a modo orientativo, los valores de Eh y pH que se pueden encontrar en distintos ambientes de la naturaleza. Así, para un pH igual a 7, es previsible que los potenciales de oxidación de los ambientes naturales deben rondar entre los -0,41 V y 0,82 V, rango definido en dicha figura por los límites inferior y superior del agua. También es posible prever que para un ambiente marino euxinico, como las aguas aisladas del fondo de una cuenca reductora donde está presente el H₂S, es previsible para un valor de pH=6, encontrar valores de Eh entorno a -0,2.

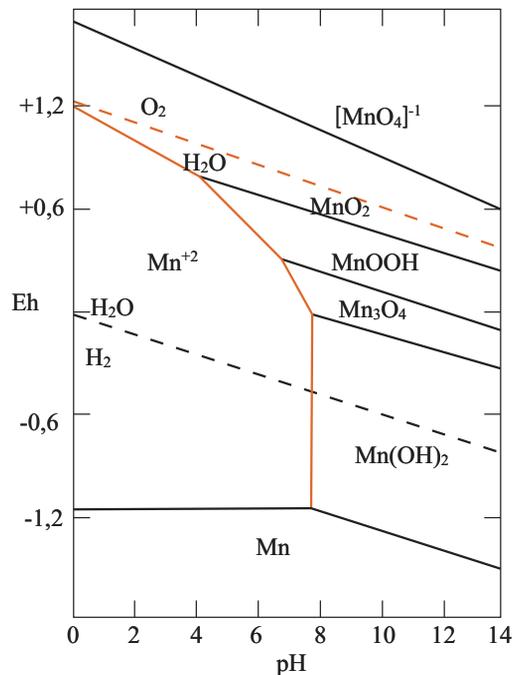


Figura 6.3.3 Diagrama Eh-pH para el sistema Mn – H₂O, para actividad unidad de Mn. Las líneas discontinuas son las de descomposición del agua.

En la figura 6.3.4 se ha resumido, a modo orientativo, los valores de Eh y pH que se pueden encontrar en distintos ambientes de la naturaleza. Así, para un pH igual a 7, es previsible que los potenciales de oxidación de los ambientes naturales deben rondar entre los -0,41 V y 0,82 V, rango definido en dicha figura por los límites inferior y superior del agua. También es posible prever que para un ambiente marino euxínico, como las aguas aisladas del fondo de una cuenca reductora donde está presente el H₂S, es previsible para un valor de pH=6, encontrar valores de Eh entorno a -0,2.

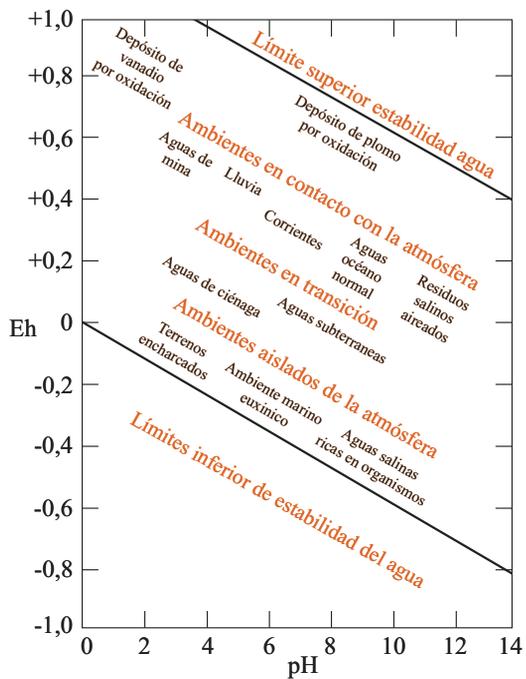


Figura 6.3.4 Diagrama aproximado Eh-pH de ambientes naturales.

Cinética química

7 CINÉTICA QUÍMICA

7.1 Velocidad de reacción

La Termodinámica se ocupa del estudio del equilibrio químico y sus recursos nos permiten conocer si una cierta reacción tendrá lugar o no y hacia dónde se desplazará el equilibrio. Nos permite también conocer la distribución de componentes entre varias fases en equilibrio. Pero no disponemos de herramientas para saber cuánto tiempo tardará una reacción en alcanzar el equilibrio ni mucho menos, cuál es el camino que los reactivos siguen hasta convertirse en productos, es decir, el proceso detallado de la evolución del sistema hacia el equilibrio.

La introducción de la variable *tiempo* nos va a permitir definir la *velocidad de reacción* como la variación que experimentan las cantidades de reactivos o productos en la unidad de tiempo. Estas cantidades están relacionadas con los coeficientes estequiométricos de la reacción y con el avance de reacción, según vimos en el capítulo 3, del que recordamos las expresiones (3.1.4) y (3.1.5):

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots d\xi \quad (7.1.1)$$

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (7.1.2)$$

De forma rigurosa, la velocidad de reacción vendrá dada por la variación del avance de reacción con el tiempo:

$$v = \frac{d\xi_i}{dt} \quad (7.1.3)$$

Tomando el tiempo como variable independiente, de (7.1.2) obtendremos

$$v = \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi_i}{dt} \quad (7.1.4)$$

La variación que experimentan las cantidades de reactivos o de productos en la unidad de tiempo vendrá dada por (7.1.4), que podemos escribir de la siguiente forma:

$$v = \frac{d\xi_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (7.1.5)$$

Velocidad de Reacción

Al sustituir (7.1.1) en (7.1.5) obtenemos

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (7.1.6)$$

Este resultado nos indica que dn_i/dt es proporcional al coeficiente ν_i correspondiente de la ecuación de la reacción y que la velocidad de la reacción queda determinada completamente en cuanto se conoce la que corresponde a un solo componente.

Por ejemplo, si consideramos la reacción de precipitación de la dolomita en disolución:



usando la ecuación (7.1.5) relacionaremos la velocidad de reacción con los cambios en las cantidades de materia mediante:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = -\frac{dn_{\text{Mg}^{2+}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{CO}_3^{2-}}}{dt} = \frac{dn_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{dt} \quad (7.1.8)$$

Como

$$-\frac{dn_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = \text{velocidad de agotamiento del } \text{Ca}^{2+}$$

$$-\frac{dn_{\text{Mg}^{2+}}}{dt} = \text{velocidad de agotamiento del } \text{Mg}^{2+}$$

$$-\frac{dn_{\text{CO}_3^{2-}}}{dt} = \text{velocidad de agotamiento del } \text{CO}_3^{2-}$$

$$-\frac{dn_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{dt} = \text{velocidad de agotamiento del } \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$$

podemos afirmar que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de agotamiento del Ca^{2+} , igual a la velocidad de agotamiento del Mg^{2+} , igual a un medio de la velocidad de agotamiento del CO_3^{2-} e igual a la velocidad de formación de la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. La relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de cambio de las cantidades de materia de productos y reactivos depende de los coeficientes estequiométricos, como indica (7.1.5). La velocidad de reacción es única (para una composición y temperatura dadas) y es independiente del reactivo o producto que se seleccione.

La definición (7.1.3) de velocidad de reacción se refiere a las cantidades de las sustancias presentes, no a sus concentraciones. Esto es interesante cuando varía el volumen durante el transcurso de una reacción. Sin embargo, es muy frecuente que el volumen del sistema se mantenga constante y entonces la variación de la cantidad de sustancia equivale a la variación de la concentración, por lo que habitualmente manejaremos velocidades de cambio de concentración. Así, en el ejemplo anterior, la velocidad de reacción será

$$v = \frac{d(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)}{dt} \quad (7.1.9)$$

donde $d(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ representa la concentración de dolomita.

Para realizar el estudio cinético de una reacción química, es preciso determinar previamente su *mecanismo*, esto es los pasos sucesivos mediante los que se produce. Este es un aspecto muy interesante, ya que, planteado el problema a la inversa, los métodos de la Cinética Química pueden ser muy útiles en la investigación de las etapas que constituyen el proceso detallado según el cual se desarrolla la reacción.

Por otra parte, la evolución hacia el equilibrio va a estar totalmente condicionada por la temperatura. Así, por ejemplo, algunos sistemas geoquímicos de baja temperatura frecuentemente no se encuentran en equilibrio. Este es el caso de los océanos, cuyas aguas superficiales están sobresaturadas en calcita, pero la calcita precipita principalmente por actividades biológicas. A una profundidad de 2500 m, el agua no está saturada de calcita, pero la calcita procedente de las conchas de microorganismos permanece depositada a esas profundidades, aunque a mayores profundidades sí se disuelve. Por tanto, la aplicación de la termodinámica a estos sistemas debe hacerse con precaución, puesto que proporciona sólo un conocimiento limitado de los sistemas geoquímicos a baja temperatura, siendo la cinética la que controla su estado y evolución. Incluso en los sistemas metamórficos, con temperaturas en el intervalo 300 °C – 700 °C, los factores cinéticos son decisivos para determinar los estados finales.

Es más probable que los sistemas geoquímicos de alta temperatura, como los magmas, se encuentren en equilibrio y la termodinámica proporciona un conocimiento razonable de estos sistemas. Sin embargo, incluso a altas temperaturas, los factores cinéticos son importantes y pueden inhibir el equilibrio. Un ejemplo característico de desequilibrio a alta temperatura es la formación de vidrios volcánicos amorfos. La termodinámica predice que los magmas cristalizarán según se enfríen, pero cuando el enfriamiento es suficientemente rápido, en lugar de formarse estructuras cristalinas se forman vidrios volcánicos, que en muchos sentidos se comportan simplemente como líquidos extremadamente viscosos.

Los sistemas químicos están gobernados por los principios de la Termodinámica y la Cinética, de forma que ambas proporcionan herramientas complementarias para el conocimiento de los fenómenos que ocurren en La Tierra.

7.2 Reacciones simples y complejas

Al estudiar ciertas reacciones sencillas en fase gaseosa o en disolución, se observa frecuentemente que su velocidad es proporcional a las concentraciones de los reactivos. Sea, por ejemplo, la reacción



la velocidad de reacción directa será

$$v_d = k_d (A) (B) \quad (7.2.2)$$

en donde representamos por (A) y (B) las concentraciones de A y B por unidad de volumen y k_d es la denominada *constante de velocidad* de la reacción directa. Análogamente, para la reacción inversa:

$$v_i = k_i (C) (D) \quad (7.2.3)$$

La velocidad de reacción resultante se obtendrá por diferencia de v_d y v_i :

$$v = v_d - v_i = k_d (A) (B) - k_i (C) (D) \quad (7.2.4)$$

El equilibrio se alcanzará cuando v sea nula, esto es, cuando sea $v_d = v_i$. Entonces se verificará:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{(C)(D)}{(A)(B)} \quad (7.2.5)$$

que también debe ser igual, según la Ley de *Acción de Masas*, a la constante de equilibrio de (7.2.1), luego se verifica

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} \quad (7.2.6)$$

La ecuación (7.2.6) establece una relación entre la constante de equilibrio (concepto termodinámico) y las constantes de velocidad (concepto cinético). El razonamiento que nos ha conducido a ella se basa en una interpretación cinética del equilibrio, expresada por (7.2.4).

Podemos generalizar las expresiones (7.2.2) y (7.2.3) para una reacción genérica

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad (7.2.7)$$

mediante

$$v = k_r \prod_i (C_i)^{\alpha_i} \quad (7.2.8)$$

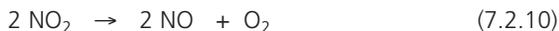
en donde los exponentes α_i no coinciden, en general, con los coeficientes ν_i de la ecuación de la reacción (7.2.7). Para el reactivo genérico C_i , se dice que la reacción es de orden α_i en C_i . Se denomina *orden de la reacción* a la suma $\sum \alpha_i$ de los exponentes de las concentraciones (C_i) que figuran en (7.2.8).

Orden de la Reacción

Veamos algunos ejemplos: la reacción de formación del HI:



es de segundo orden y su velocidad es proporcional a las concentraciones de H_2 e I_2 . Otra reacción de segundo orden es la descomposición del óxido nítrico:



cuya velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración del NO_2 . En cambio, la descomposición del pentóxido de nitrógeno, que sigue una reacción análoga,



es de primer orden y su velocidad es proporcional a la concentración del $2 \text{N}_2\text{O}_5$.

La explicación de estos hechos reside en que la reacción química total, en su forma genérica (7.2.7), no da ninguna información sobre el *mecanismo* de esa reacción. En general, la ecuación de la reacción total sólo representa el estado inicial y final, pero los reactivos no se transforman directamente en los productos, sino que siguen una serie de pasos sucesivos, o etapas, descritas por una serie de *reacciones elementales*, que constituyen el proceso detallado o mecanismo de reacción. La velocidad con la que un sistema alcanza el equilibrio depende del mecanismo del proceso, mientras que el propio estado de equilibrio no depende del mecanismo, sino de sus funciones termodinámicas.

Mecanismo de Reacción
Reacción Elemental

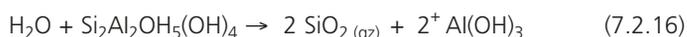
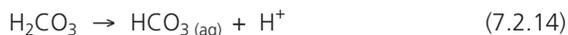
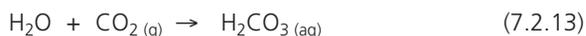
Para que se produzca cada reacción elemental, es necesario que se unan las moléculas de los reactivos hasta formar un cuerpo intermedio inestable, llamado *complejo activado*, que después se descompone dando lugar a los productos.

Complejo Activado

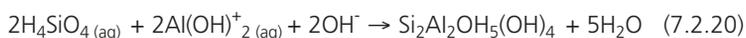
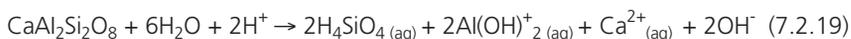
Por ejemplo, la reacción de meteorización de la anortita puede describirse mediante la reacción



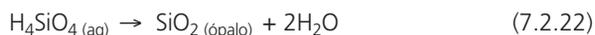
En la naturaleza, sin embargo, este proceso implica varios pasos intermedios, que pueden incluir las siguientes reacciones:



Las reacciones (7.2.13), (7.2.14) y (7.2.17) son reacciones elementales que sólo implican un paso y la reacción ocurre a nivel microscópico tal y como describe la ecuación escrita. Las demás reacciones no son elementales y, a su vez, consisten en varias reacciones elementales. Así, la reacción (7.2.15) describe la conversión de la anortita en caolinita, liberando un ión de calcio. Esta reacción implica cambios profundos en la estructura, que no aparecen descritos por la propia ecuación. El estudio cinético completo requiere el conocimiento detallado de los pasos seguidos en estos cambios estructurales. Una posibilidad es que todos los componentes estén en disolución en un estado intermedio:



La reacción (7.2.16) corresponde a la conversión de caolinita en cuarzo y gibb-sita y puede implicar la disolución de Si_2O_7 , precipitando posteriormente como ópalo, para transformarse después en cuarzo:



7.3 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Se observa experimentalmente que la elevación de temperatura suele provocar fuertes aumentos en la velocidad de reacción. Es frecuente que la aplicación sucesiva de incrementos constantes de temperatura haga que la constante de

velocidad se multiplique cada vez por un mismo factor. Esto parece sugerir que la relación existente entre la constante de velocidad y la temperatura ha de ser de tipo exponencial.

Arrhenius fue el primero en proponer una relación entre la constante de velocidad y la temperatura, que se ajusta bastante bien a los resultados experimentales en intervalos moderados de temperatura:

$$k_r = Ae^{-\frac{U_a}{RT}} \quad (7.3.1)$$

El coeficiente A se suele denominar *factor pre-exponencial* y el parámetro U_a *energía de activación*. Como A tiene las mismas dimensiones que k_r , en el caso de una reacción de primer orden vendrá medida en s^{-1} , por lo que a veces se le denomina también *factor de frecuencia*. La determinación de energías de activación es un objetivo de gran importancia en los estudios cinéticos.

En la expresión de Arrhenius A y U_a son constantes. Otras formulaciones posteriores más complejas incluyen la dependencia de A y U_a con la temperatura, aunque cuando sea $U_a \gg RT$ (lo que sucede en la mayoría de las reacciones) la variación con la temperatura es generalmente despreciable.

Para comprobar la validez de (7.3.1) se suele manejar la ecuación logarítmica:

$$\ln k_r = \ln A - \frac{U_a}{RT} \quad (7.3.2)$$

y se representan los datos experimentales tomando $1/T$ en abscisas y $\ln k_r$ en ordenadas. Los puntos así obtenidos suelen estar muy aproximadamente en línea recta, lo que concuerda con la expresión de Arrhenius.

En la figura 7.3.1 se representa la ecuación (7.3.2) para la descomposición del CH_3CHO . La pendiente permite conocer $(-U_a/R)$ y la ordenada en el origen nos proporciona $\ln A$.

Hay que destacar la fuerte influencia que tiene la energía de activación U_a sobre la velocidad de reacción. Por ejemplo, al aumentar U_a en 20 kJ mol^{-1} , k_r se hace más de 3000 veces menor. En cuanto a la temperatura, para un mismo valor de A y con una energía de activación igual a 80 kJ mol^{-1} , que es muy corriente, un aumento de 10 K hace que k_r casi se triplique. Además, se puede comprobar que cuanto más elevada es la energía de activación, tanto más sensible a la temperatura es la velocidad de reacción.

Energía de Activación

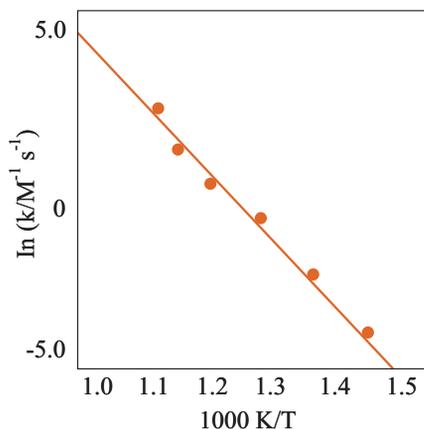


Figura 7.3.1

7.4 Ecuaciones cinéticas simples

7.4.1 Equilibrios líquido-vapor

La velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, como se expresa con carácter general en (7.2.8). Si consideramos una reacción de primer orden, del tipo



cuya constante de velocidad es k_1 , su velocidad de reacción será proporcional a la concentración del único reactivo. Si representamos la concentración inicial de éste por a y su disminución pasado un tiempo t por x , se verificará

$$c = a - x \quad (7.4.2)$$

donde c representa la concentración en el instante t . Se cumplirá

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (7.4.3)$$

y, por tanto,

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) \quad (7.4.4)$$

Separaremos variables en (7.4.4):

$$\frac{dx}{a-x} = k_1 dt \quad (7.4.5)$$

e integremos con la condición inicial $x = 0$:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (7.4.6)$$

De aquí deducimos

$$x = a \left(1 - e^{-k_1 t} \right) \quad (7.4.7)$$

o también

$$c = a e^{-k_1 t} \quad (7.4.8)$$

Así pues, vemos que en las reacciones de primer orden la concentración del reactivo disminuye exponencialmente y tiende a 0 cuando t tiende a ∞ . Si la reacción no es muy lenta, pasado un intervalo de tiempo moderado, se puede considerar como realizada prácticamente por completo.

La expresión (7.4.6) nos da un procedimiento para reconocer si una reacciones de primer orden. Basta medir concentraciones y tiempos y representar $\ln(a/a-x)$ en función del tiempo. Si los puntos obtenidos están sobre una recta que pasa por el origen, la reacción es de primer orden y su constante de velocidad es la pendiente de dicha recta.

También se puede determinar la constante de velocidad por integración de (7.4.5) entre dos instantes t_1 y t_2 :

$$\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = \ln \frac{c_1}{c_2} = k_1(t_2 - t_1) = k_1 \Delta t \quad (7.4.9)$$

y de aquí se deduce inmediatamente k_1 .

Se conocen muchas reacciones de primer orden gaseosas y en disolución, pero frecuentemente no tienen lugar con un proceso monomolecular. A veces, por ejemplo, se trata de una reacción bimolecular, pero uno de los reactivos se encuentra en gran exceso comparado con el otro; entonces la concentración del primero no es afectada prácticamente por la reacción y la velocidad resulta ser muy aproximadamente proporcional a la concentración del segundo. En este caso se puede decir que la reacción es de *pseudoprimer orden*. El concepto de *pseudoorden* de una reacción es importante en reacciones catalíticas, en las que un catalizador modifica la velocidad sin consumirse durante la reacción, o cuando un reactivo es regenerado de forma catalítica durante el transcurso de la reacción. En general, siempre que la concentración de un reactivo j se mantenga prácticamente constante, el término (C_j) de su ecuación cinética (7.2.1) se podrá englobar en la constante k , con lo que $\sum \alpha_j$ se reducirá en α_j .

Pueden presentarse también *reacciones de orden cero* cuando en (7.2.8) sea $\sum \alpha_j = 0$. Entonces será

$$-\frac{dx}{dt} = k_0 \quad (7.4.10)$$

siendo k_0 la constante de velocidad. La integración de (7.4.10) nos dice que la concentración irá disminuyendo linealmente con el tiempo

$$x = k_0 \cdot t \quad (7.4.11)$$

y también

$$c = a - k_0 t \quad (7.4.12)$$

7.4.2 Reacciones de segundo orden

Consideremos una reacción de segundo orden



Representemos por a y b las concentraciones iniciales de A y B respectivamente. Como, transcurrido un cierto tiempo t , habrán experimentado una misma disminución x las concentraciones de ambos reactivos, se verificará

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x) \quad (7.4.14)$$

y, al separar variables,

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k_2 dt \quad (7.4.15)$$

Esta ecuación diferencial se integra fácilmente descomponiendo su primer miembro en fracciones sencillas e integrando inmediatamente, con lo que obtenemos

$$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = k_2 t \quad (7.4.16)$$

La ecuación (7.4.16) puede servir, análogamente a (7.4.6), para reconocer el orden de una reacción. Si la reacción es de segundo orden y representamos $\ln [b(a - x)/a(b - x)]$ en función de t , ha de resultar una recta de pendiente $(a - b) k_2$ y que pasa por el origen.

Las concentraciones iniciales a y b pueden ser iguales, bien porque se haya impuesto esta condición deliberadamente o porque se trate de una reacción de segundo orden con un solo reactivo, tal como



Entonces (7.4.16) se convierte en una expresión indeterminada, que se puede calcular tomando límites convenientemente, pero es preferible volver a integrar la ecuación (7.4.14), cuya forma será ahora

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 \quad (7.4.18)$$

o también

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (7.4.19)$$

y al integrarla entre 0 y t,

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad (7.4.20)$$

que es la expresión que sustituye a (7.4.16).

7.4.3 Reacciones de orden n

Consideremos una reacción de orden n, en la que se preparan los reactivos con iguales concentraciones iniciales. La ecuación diferencial será

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a-x)^n \quad (7.4.21)$$

o también

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = k_n dt \quad (7.4.22)$$

Se denomina *período de semirreacción* al intervalo de tiempo necesario para que se reduzcan las concentraciones de los reactivos a la mitad de su valor inicial. Si llamamos τ a dicho período, lo podremos determinar fácilmente por integración de (7.4.22) entre 0 y a/2 :

$$\left[\frac{1}{n-1} \frac{1}{(a-x)^{n-1}} \right]_0^{a/2} = k_n \tau \quad (7.4.23)$$

y de aquí se deduce

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = k_n \tau \quad (7.4.24)$$

o también, finalmente,

Período de
Semirreacción

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) a^{n-1}} \quad (7.4.25)$$

El resultado (7.4.25) nos indica que el período de semirreacción es inversamente proporcional a la constante de velocidad y a la potencia $n-1$ de la concentración inicial. En este hecho se basa un método para la determinación de órdenes de reacción.

En el caso de una reacción de primer orden, bien por el paso al límite de (7.4.25) o por sustitución directa de $x = a/2$ en (7.4.6), se obtiene

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (7.4.26)$$

Período de
Semidesintegración

y τ resulta ser independiente de la concentración inicial. Este hecho, que se debe al carácter exponencial del fenómeno, sucede también en la desintegración de sustancias radiactivas, que tiene lugar mediante reacciones de primer orden y en donde τ recibe el nombre de *período de semidesintegración*.

7.5 Movimiento de los reactivos

Para que una reacción química tenga lugar es necesario que las especies químicas se aproximen y la velocidad a la que un reactivo se mueve hacia otro es con frecuencia la etapa determinante de la velocidad total de reacción en fenómenos geológicos. Así, el cambio metamórfico de calcita en wollastonita tiene lugar rápidamente a altas temperaturas en el laboratorio, pero la velocidad del cambio en un lecho de calcita en un contacto intrusivo depende de lo rápido que las disoluciones de la intrusión puedan llevar sílice hasta la roca carbonatada.

Es obvio que los fenómenos son complejos y aunque se restrinja el planteamiento sólo a interacciones entre disoluciones y rocas, deberían considerarse movimientos rápidos de aguas subterráneas a través de fisuras, penetración lenta de agua en intersticios entre los granos minerales o la lenta difusión de iones y moléculas desde las disoluciones hasta el interior de las estructuras cristalinas. De forma simple se van a presentar algunos ejemplos para aplicar los conceptos más sencillos.

Consideremos en primer lugar la alteración de una roca por reacción con constituyentes de un fluido en movimiento, como es el caso del cambio en la relación de isótopos del oxígeno en una masa plutónica de granito enfriada por agua meteórica de bajo contenido en ^{18}O . La reacción se puede representar mediante

$$W\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}^{\text{inicial}} + R\delta^{18}\text{O}_{\text{roca}}^{\text{inicial}} = W\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}^{\text{final}} \quad (7.5.1)$$

donde W es el porcentaje atómico de oxígeno en el sistema aportado por el agua meteórica y R es el porcentaje atómico aportado por la roca. El superíndice "inicial" se refiere a las propiedades del isótopo preliminar de la roca y del fluido, y el superíndice "final" representa los valores de equilibrio después de la reacción. La ecuación (7.5.1) corresponde a un balance de materia: el número de moles de cada elemento salientes de la reacción debe ser igual al número de moles entrantes. La ecuación (7.5.1) se puede reordenar para proporcionar una expresión de la relación atómica del oxígeno en el agua y en la roca durante el intercambio de isótopos:

$$\frac{W}{R} = \frac{\delta^{18} O_{roca}^{final} - \delta^{18} O_{roca}^{inicial}}{\delta^{18} O_{fluido}^{inicial} - \delta^{18} O_{fluido}^{final}} \quad (7.5.2)$$

Usando esta ecuación podemos calcular la cantidad de líquido que se necesita para la alteración de un cierto volumen de roca. Para ello se precisa medir la composición isotópica de oxígeno tanto en la roca como en el agua, realizando dicha medición sobre muestras de roca sin alterar y sobre agua meteórica local. El valor de la composición isotópica final provendrá del análisis del material alterado. Entonces, para hallar el valor de la relación isotópica final en el fluido, supondremos que éste viene determinado por el equilibrio isotópico con la roca.

Para ampliar el concepto de transferencia de masa, veamos los cambios de concentración en los solutos en un fluido según se desplaza a través de la roca. De nuevo supondremos que el fluido se puede desplazar por caminos a través de fracturas y microfisuras y por los espacios en el contacto entre granos. La relación del volumen de espacio libre al volumen total de los minerales más las aberturas se denomina *porosidad*, cantidad que varía entre 0,3 para lodos sin compactar hasta mucho menos de 0,01 para algunas rocas cristalinas. La porosidad representa el volumen máximo de fluidos que pueden participar en la reacción con la roca en cada momento y la conexión entre los espacios libres determina la susceptibilidad de la roca para que circule el fluido. Simplificando, consideramos que la transferencia de masa debida al flujo sólo se produce en una dirección x .

Para expresar el cambio de concentración de un componente genérico i en el fluido emplearemos una nueva medida de concentración, la densidad parcial de masa, \dots_i , definida como los gramos de componente i por centímetro cúbico de fluido.

La velocidad de cambio de la concentración de i en el fluido se puede simbolizar mediante el cociente diferencial $(\dots_i / \dots_t)_{fluido}$. Para un cierto volumen de roca y poros, esta velocidad debe ser igual a la velocidad a la que el componente i entra en la roca, menos la velocidad a la que sale, más la cantidad añadida o eliminada

Porosidad

Densidad Parcial de Masa

por la reacción dentro de la roca. La masa del fluido que se mueve a través de la roca se llama flujo de masa, simbolizado mediante el vector J ; se expresa como los gramos de material que pasan por la unidad de área de la roca por segundo ($\text{g cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$). Para el componente i , la velocidad de cambio de concentración dentro de la roca debido a la transferencia de masa según la dirección x viene representada por la derivada parcial $-(\dots J_i / \dots x)_{\text{fluido}}$, donde el signo negativo indica que la concentración de i disminuye en el volumen de reacción si el flujo aumenta en la dirección x .

El flujo total del componente i en el volumen de la roca se compone de dos partes: el flujo debido al movimiento en masa del fluido, llamado *flujo advectivo*, y el flujo debido al movimiento molecular del fluido, llamado *flujo difusivo*. La concentración de i puede también sufrir cambio por reacción del fluido con minerales de la roca, para el que se expresa su velocidad mediante $(\dots i / \dots t)_{\text{reacción}}$. El balance global de materia, expresado en forma de velocidades, requerirá por tanto que se cumpla:

$$\left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t}\right)_{\text{fluido}} = -\left(\frac{\partial J_i}{\partial x}\right)_{\text{advección}} - \left(\frac{\partial J_i}{\partial x}\right)_{\text{difusión}} + \left(\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial t}\right)_{\text{reacción}} \quad (7.5.3)$$

Velocidad de cambio de i en el fluido = velocidad de transferencia de masa por advección + velocidad de transferencia de masa por difusión + velocidad de cambio de masa añadida o eliminada por reacción.

Esta compleja ecuación diferencial en derivadas parciales proporciona otra forma de predecir la naturaleza y velocidades de transferencia de masa de los elementos durante los procesos geoquímicos.

El tratamiento de un elevado número de datos, con frecuencia de origen muy diverso, hace necesario el empleo de herramientas numéricas, técnicas estadísticas y ayudas gráficas que evitan errores y facilitan el establecimiento de conclusiones. Así se han desarrollado numerosos códigos numéricos que permiten la modelización de los procesos geológicos. La modelización geoquímica consiste en la aplicación de principios físico-químicos a la interpretación de sistemas geológicos y constituye hoy una herramienta de trabajo indispensable.



Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA SELECCIONADA

- Abelson, Philip H. et al.* (1967) "Researches in Geochemistry" Volume 2. John Wiley & Sons, Inc. 1967. Library of Congress Catalog Card Number: 59-6755. USA.1967.
- Atkins, Peter* (1999) "Química Física" ISBN 84-282-1181-7. Ediciones Omega. Sexta Edición. 1999.
- Brownlow, Arthur H.* (1979) "Geochemistry" Ed3. Prentice Hall. ISBN 0-13-398272-6. 1979.
- Castroviejo Bolívar R., Sánchez Castillo L.* (2002) "Introducción a la óptica Mineral: Nociones básicas" UPM. Septiembre 2002.
- Chang, Raymond* (2003) "Química" 7a Edición. Mc Graw-Hill ISBN 970-10-3894-0. 2003.
- Ehlers, Ernest G.* (1972) "The interpretation of Geological phase diagrams" ISBN 0-486-65389-7; Dover Publications. 1972.
- Greenwood H.J.* (1977) "Short Course in application of thermodynamics to petrology and ore deposits" MAC Short Course Handbook, Vol2, 1977. Mineralogical Association of Canada, c/o Dept. Of Mineralogy, R. 1997.
- Kern R., Weisbrod A.* (1964) "Thermodynamique de base pour minéralogistes pétrographes et géologues" Masson et Cie, Paris, 1964 (Imprimé en France). 1964.
- Krauskopf, Konrad B.* (1967) "Introduction to Geochemistry" McGraw-Hill Book Company. Library of Congress Catalog Card Number 67-13903. ISBN0-07-113929-X. 1967.
- Mason B.* (1966) "Principles of geochemistry" John Wiley & Sons Inc. Library of Congress Catalog Card Number: 66-26752. 1966.
- Montes Villalón J.M., García Torrent J.* (1998) "Termodinámica Química I" ISBN 84-8497-894-X. Depósito Legal M-30590-1998; Servicio publicaciones Fundación Gómez Pardo.
- Montes Villalón J.M., García Torrent J.* (1998) "Termodinámica Química II" ISBN 84-85063-07-7. Depósito Legal M-30590-1998; Servicio publicaciones Fundación Gómez Pardo.
- Montes J. M., Cámara Á., Torrent J. G., Querol, E.* (2005) "Análisis exergético" UPM. Ed 2005.
- Powell R.* (1978) "Equilibrium Thermodynamics in petrology. An Introduction" Harper & Row Ltd. ISBN 0-06-318061.8; ISBN 0-06-318073.1 Pbk. 1978.
- Steinberg M., Touray J.C., Treuil M., Massard P.* (1978) "Géochimie. Principes et méthodes" I Approche Thermodynamique. Doin Editeurs, Paris. ISBN: 2-7040-0118-9. 1978.
- White, William M.* (2003) "Geochemistry" Cornell University 1998. 2003.

