

Tópicos especiales en fisico-química  
DDI: A-268093  
ISBN (on line): 978-956-368-324-0



UNIVERSIDAD MAYOR

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
VICERRECTORIA DE DESARROLLO

TOPICOS ESPECIALES EN FISICO-QUIMICA

Roberto Acevedo<sup>1</sup>, Andrés Soto-Bubert<sup>2</sup>

1: Dirección de Investigación y Desarrollo. Vicerrectoría de Desarrollo. Universidad Mayor. Pío X. N° 2422 Providencia. Santiago. Chile. CP: 7510041  
[roberto.acevedo@umayor.cl](mailto:roberto.acevedo@umayor.cl)

2: Facultad de Ingeniería y Tecnología Universidad San Sebastián Bellavista 07. Recoleta. Santiago. Chile. CP: 8420524 [andres.soto@uss.cl](mailto:andres.soto@uss.cl)

Santiago de Chile, Octubre 06, 2015 (actualización)

## DEDICATORIA

Dedico mi esfuerzo y entrega en estos escritos a la memoria de mi hijo mayor, Roberto Acevedo Moya (15/Mayo/1971-19/Marzo/2002), quién al abandonar este mundo se llevó consigo el amor infinito de sus padres, hermanos y familia. Dejó junto a nosotros un dolor, solo comparable con la tranquilidad que él está gozando en las manos de una justicia superior.

Ruego por que su hijo Roberto Abraham Acevedo Ramos, encuentre paz y felicidad en su vida, no obstante la ausencia física de su padre, QEPD.

## INDICE

Portada

Dedicatoria

Indice

Prólogo

Agradecimientos

I.- Primer Módulo: Hacia un enfoque dinámico de la Termodinámica  
Elementos Introdutorios y formalidades.

II.- Segundo Módulo: Hacia un enfoque dinámico de la Termodinámica

(2.1) Palabras preliminares

(2.2) Equilibrios en soluciones acuosas

(2.3) Constantes diversas de equilibrio

(2.3.1) Acido débil del tipo  $HA$

(2.3.2) Base débil del tipo  $B$

(2.3.3) Producto de solubilidad

(2.3.4) Acidos polipróticos

(2.3.5) Formación de complejos a partir de sólidos

(2.3.6) Formación de complejos

(2.4) Valoración ácido-base

(2.5) Soluciones tampones

(2.6) Producto de solubilidad y aplicaciones

(2.7) Elementos de electroquímica

(2.7.1) Elementos introductorios

(2.7.2) Balances electrónicos y aplicaciones

(2.7.3) Algunas consideraciones con relación a las valoraciones potenciométricas

(2.8) Elementos de electroquímica

(2.9) Algunos elementos de la físico-química de superficies

(2.10) Referencias



## PROLOGO

La obra que se presenta es la resultante de años de esfuerzo en la enseñanza de la físico-química a alumnos de las carreras de Ingeniería Civil, en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y en las Facultades de Ingeniería de la Universidades Diego Portales y Mayor.

Deseamos introducir a los alumnos a los Pilares fundamentales de la físico-química, es decir: disoluciones acuosas y equilibrios iónicos, cinética química, electroquímica y superficies.

Los contenidos son introducidos evitando al máximo el aprendizaje memorístico de esta disciplina, para lo cual privilegiamos los conceptos y sus aplicaciones desde un punto de vista analítico. En la introducción, el lector encontrará una exposición formal y rigurosa de los fundamentos de la termodinámica clásica y estadística que, constituyen la base de los contenidos mínimos necesarios para abordar en forma continua y sistemática el segundo y último módulo de este texto, en el cual se abordan aspectos relevantes de equilibrios iónicos en solución acuosa, cinética química, electroquímica y superficies. El material que se presenta, permitirá al lector obtener una visión integrada de los conceptos requeridos para iniciarse en aventuras intelectuales de mayor envergadura, en innovación tecnológica y en el desarrollo de nuevas tecnologías.

Del análisis riguroso de los contenidos de este texto, resulta directo inferir que los módulos que se presentan no pretenden agotar el debate académico de los temas tratados, sin embargo, nuestro objetivo maestro consiste en introducirlos con el rigor y la formalidad que es exigible en una concepción moderna de la triada enseñanza-aprendizaje-proyección (E-A-P). En el sistema actual, el alumno no es un simple receptor de los contenidos que se entregan en las aulas de clases, debe convertirse en un partícipe activo junto con sus maestros en un proceso dinámico propio conducente a su formación integral. . En un entorno dinámico de alta exigencia, es importante que el alumno disponga de una mejor calidad de vida, con una cantidad mayor de horas efectivas para “pensar y crear”, desafiando al máximo su ingenio, talentos y capacidades. Vivimos en un medio, en el cual el desarrollo tecnológico y las comunicaciones permiten acceder a una cantidad de

información de órdenes diversos de complejidad. Se requiere, por lo tanto, extremar nuestra creatividad de modo de elegir con precisión lo que debemos aprender para desarrollarnos sin complejos y en forma creativa. El elemento fundamental es la creación de conocimiento, lo cual debe darse en forma natural, como la resultante de un proceso dinámico de enseñanza en el cual prevalezca lo fundamental sobre lo instrumental.

Conocemos el desafío y éste es el momento adecuado para iniciar y continuar con nuestras vidas, en procesos de formación dinámica, creativa e integral, en una discusión permanente con los “primeros principios” y la aplicación de éstos a problemas de envergadura que enfrentamos como sociedad organizada. Estos escritos son el punto de partida para debates académicos amplios relativos a la actualización orgánica de las mallas curriculares y sus contenidos y ésta es nuestra propuesta para la enseñanza de la físico-química a audiencias diversas en ingeniería y ciencias de la ingeniería.

## AGRADECIMIENTOS

Diversos son los esfuerzos que hemos realizado para encontrar el apoyo y estímulo necesario y dar vida a estos escritos, resultante de nuestro trabajo en la docencia de la físico-química, asignatura de plan común de la mayoría de las carreras de ingeniería civil en sus diversas menciones. Son muchas las personas que desde sus ámbitos de acción han aportado a que sintiésemos la fuerza y el coraje moral para iniciar la escritura de este texto docente.

Nuestro contacto directo con nuestros alumnos y colegas, nos han ido el camino correcto en esta aventura intelectual, en la cual el simple hecho de atreverse a dar “el paso adelante” no es en absoluto trivial. Se produce una suerte de autocritica y de cuestionamiento que es necesario atender y dar respuesta, antes de comenzar con el proceso de transferencia de conocimiento a todos aquellos que desean simplemente aprender y que toman esta actividad con seriedad.

Partimos seleccionando el material cuidadosamente y observando la reacción de nuestros alumnos y colegas, continuamos con una serie de conversaciones con alumnos avanzados, básicamente en planes de doctorado en ciencias de la ingeniería, con el propósito de extraer de ellos esa energía que se requiere en un esfuerzo docente de esta naturaleza. Las reacciones han sido variadas y somos los primeros en reconocer la ayuda intelectual, que hemos ido obteniendo de tantos actores del mundo académico, y los estímulos que hemos recibido, para dar este paso en forma decidida, pero sinceramente humilde. No existe en nosotros espacio, para las faltas modestias y consideraciones menores, creemos que una forma válida de aportar a la Academia, es precisamente poner en papel los diversos enfoques docentes, con los cuales se desea formar a los profesionales y científicos del presente y futuro.

Existe un canal expedito y lleno de sorpresas, cuando se interactúa en forma intelectualmente agresiva y creativa con los alumnos del pregrado y postgrado. Ellos son precisamente, quienes nos indican si estamos alcanzando o alejándonos del objetivo maestro, es decir, de educar y formar a nuestros alumnos integralmente y de esta forma dejarlos preparados y motivados, para hacer cosas sustantivamente mejores en beneficio de la sociedad.

Deseamos agradecer a diversas Instituciones de Educación Superior, las cuales nos han permitido desarrollarnos profesionalmente y alcanzar niveles de interacción con alumnos y colegas. Lo señalado anteriormente ha contribuido en forma importante al desarrollo de esta obra. Sean nuestros agradecimientos para la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, la Facultad de Ingeniería de la Universidad Diego Portales, la Facultad de Ingeniería de la Universidad Mayor, al Instituto Nacional Politécnico de Lorain de Francia, Centros de Docencia y de Investigación que nos han permitido los espacios necesarios en lo intelectual y material, para dar vida a este trabajo. El activo de nuestros seres queridos es el motor que nos permite entregar al lector estos escritos y reflexiones con relación a esquemas de enseñanza de la disciplina.

Me es un placer agradecer a las Autoridades Superiores de la Universidad Mayor, las cuales me han otorgado el deseo de transferir lo que he sentido ha sido bien recibido por los alumnos y la Comunidad Académica. En particular, sean mis agradecimientos en este proceso formal de actualización a la Vicerrectoría de Desarrollo por el apoyo otorgado desde que inicié mi trabajo en esta Institución de Educación Superior.



## I.- Primer Módulo: Hacia un enfoque dinámico de la Termodinámica

### Elementos Introdutorios y formalidades

Existe una cantidad importante de textos y apuntes, con relación a la termodinámica y sus aplicaciones. Todo lo anterior, considerando la necesidad del ser humano de **entender su interacción con el medio que lo rodea**. Con el propósito de avanzar en el estudio de esta disciplina del conocimiento, resulta conveniente introducir el concepto de **sistema**, como una combinación de un sub-sistema y el recipiente térmico que lo contiene y, por lo tanto una tarea inmediata consiste en buscar una forma que nos permita alcanzar algún grado interesante de comprensión global del fenómeno de interacción entre el sistema y su entorno, todo lo cual podemos representarlo simbólicamente, como una suma de tres términos (operadores, asociados a variables dinámicas, correspondientes a observables físicos); uno de los cuales correspondiente al sistema aislado, el otro al medio que lo rodea y el tercero de éstos relacionado con la interacción dinámica sistema-entorno.

Sí consideramos la simplicidad de sus supuestos y el amplísimo rango de validez de sus Principios, concluimos que en lo que dice relación con la termodinámica, estamos frente a una teoría de la física de validez universal.

Como es conocido, ésta se basa fundamentalmente en dos **Postulados** (aseveraciones no tan evidentes como los axiomas, sin embargo se aceptan sin demostración), conocidos como primero y segundo principio de la termodinámica. Existe, no obstante un tercer principio, el cual se refiere a determinados aspectos del segundo de éstos, y en consecuencia su importancia relativa es menor que la asociada a los dos primeros principios. El valor práctico de la termodinámica es innegable, no obstante

presenta ciertas limitaciones, consecuencia que sus métodos son independientes de la estructura atómica y molecular y como veremos a lo largo de este escrito el conocimiento de las variables dinámicas está basado en observaciones macroscópicas experimentales del cuerpo como un todo. La termodinámica opera cuantitativamente con condiciones de equilibrio, es decir con condiciones que no cambian temporalmente y no considera, en consecuencia la velocidad con la cual el sistema como un todo se aproxima al equilibrio. A modo de ejemplo, en el caso de la reacción química entre hidrógeno y oxígeno para formar vapor de agua, los principios de esta disciplina no están diseñados para darnos indicación alguna con relación a la velocidad de la reacción. Investigaciones adicionales nos indican que en esta situación específica es necesario catalizar (aumentar la velocidad de reacción, muy probablemente modificando el mecanismo de reacción) la reacción con una simple “chispa” para obtener el producto deseado. No obstante lo señalado anteriormente, la termodinámica nos puede entregar información con relación a conceptos tales como espontaneidad y no-espontaneidad de las reacciones involucradas, todo lo anterior por medio del conocimiento de las variaciones de la energía libre de Gibbs. De igual forma, también nos puede indicar si la reacción es **endergónica** (absorción de energía) o **exergónica** (liberación de energía), por medio del conocimiento de las variaciones de entalpía (contenido calorífico).

Uno de los aspectos interesantes de la termodinámica dice relación con la predicción de diversas magnitudes que son directamente observables o predecibles de propiedades observables, sin embargo la termodinámica por sí misma es incapaz de suministrar información del valor real de estas magnitudes. Con el propósito de obtener este tipo de información podemos recurrir, por ejemplo a la teoría cinética de la materia, a la mecánica estadística y a los métodos que dan cuenta de las desviaciones de la idealidad,

sin embargo estos formalismos y teorías son, en el mejor de los casos complementarios a los principios de la termodinámica, sin llegar a ser esenciales por cuanto siempre es posible recurrir al experimento y obtener estos valores, sin necesidad de invocar la teoría. Las leyes de la termodinámica están relacionadas con fenómenos de ínter conversión de energía, y en consecuencia resulta relevante introducir una discusión conceptual formal de esta magnitud. Para estos efectos, consideremos un sistema constituido por M-núcleos y N-electrones, y con un compromiso de fuerzas tal, que éste sea estable. La energía del sistema puede ser racionalizada suponiendo que está constituido por una contribución de varios términos; energía cinética de los núcleos, energía cinética de los electrones, términos de atracción del tipo núcleo-electrón, términos de repulsión núcleo-núcleo y electrón-electrón, serie de términos de origen y naturaleza no relativista y otras contribuciones desconocidas y por ser descubiertas. Al nivel de los núcleos, el experimento nos indica que éstos presentan términos energéticos debido a rotaciones y a vibraciones de los núcleos como un todo (en el caso de sistemas no lineales, existen asociados a estos movimientos seis grados de libertad y para sistemas lineales, al excluir la rotación en torno del eje de cuantización, el número de grados libertad asociados a estos movimientos es cinco).

Adicionalmente a los términos mencionados anteriormente debemos incluir la energía translacional del sistema como un todo, a lo largo de los tres ejes Cartesianos X ,Y y Z. Estas energías, no suponen variaciones de las longitudes de enlaces como tampoco de los ángulos de enlaces del sub-sistema, por lo tanto las energías asociadas a estos términos movimientos son de origen y naturaleza continua. De igual forma, disponemos de información experimental, originada de las técnicas de análisis espectroscópico, la cual nos indica que para el caso de subsistemas con muchos electrones y núcleos, las energías asociadas a los movimientos vibracionales y rotacionales del sub-sistema como un todo, no

son observadas del experimento directamente por cuanto aparecen ocultas (“lavada” o “apantallada”) en perfiles de picos y/o bandas de origen esencialmente electrónico. Este pedazo de información es notable, y nos permite suponer que el movimiento de los núcleos es para todo efecto práctico, prácticamente despreciable frente al correspondiente a los electrones (aproximación de **núcleos fijos**, corrientemente conocida como aproximación de Born-Oppenheimer) En esta visión del subsistema, podemos suponer un modelo de **campo auto compatible**, en el cual se acepta que, digamos, el electrón i-ésimo se mueven en un campo de potencial promedio debido a los M-núcleos y a los (N-1) electrones restantes.

Así y en una primera aproximación podemos escribir la función de hamilton clásica no relativista para el sistema, de la forma siguiente:

$$[1] \quad \hat{H}_{nr} = \sum_i \hat{T}_i(nucl) + \sum_i \hat{T}_i(elec) + \sum_{i<j} \hat{V}_{ij}$$

es decir, con una componente diagonal (términos de energía cinética de núcleos y electrones) y no diagonal (términos de energía potencial; de atracción y de repulsión). En la aproximación de núcleos fijos, los términos de energía cinética de los núcleos pueden ser considerados como una pequeña perturbación a las energías del sistema y, en consecuencia, la función de hamilton, es posible escribirla como una partición de dos términos:

$$[2] \quad \hat{H}_{nr} = \hat{H}_{nr}(electrónica) + \hat{H}'$$

La próxima etapa consiste en introducir la aproximación del campo auto-compatible, en la cual la función de hamilton electrónica adopta en forma aproximada la forma que se indica:

$$[3] \quad \hat{H}_{nr}(\text{electrónica}) \approx \sum_i [\hat{T}_i(\text{elec}) + \bar{V}_{ip}]$$

La desigualdad anterior responde, en una primera aproximación a nuestra concepción de energía interna de un **sub-sistema aislado** (en ausencia de agentes externos), y observamos que corresponde a una suma de términos, cada uno de los cuales es, carácter, mono-electrónico. De esta forma, obtenemos una energía electrónica promedio para el sub-sistema, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y del campo auto-compatible.

El desarrollo anterior, nos permite armarnos de un concepto relativamente refinado del concepto de **energía interna** para un sistema y de esta forma avanzar formalmente en el dominio de la termodinámica clásica. Los dos grandes principios de la termodinámica pueden ser enunciados en lenguaje simple de la forma que se indica a continuación afirmando que, en **ausencia de agentes externos**, la energía interna de un sistema permanece constante y de igual forma que los procesos que ocurren con mayor probabilidad son aquellos para los cuales la entropía aumenta o permanece constante. Esta combinación de los dos principios de esta área del conocimiento nos permitirá realizar un trabajo exhaustivo y riguroso relacionado con las cuatro grandes temas a los cuales se aboca la termodinámica; a saber: disoluciones, cinética química, electroquímica y fenómenos de superficies para los cuales disponemos de una masa importante de datos experimentales y una cantidad importante de modelos y estrategias que nos permitirán avanzar en la comprensión de fenómenos en diversas escalas y de diferentes grados de complejidad. A esta altura de la discusión, resulta interesante indagar más fino en el concepto de energía interna y para estos efectos, escribamos el principio de conservación de la energía en forma diferencial, a saber:  $dE = dq - dw_{\text{int}}$ , donde el trabajo es realizado por el sub-sistema. De familiar expresión anterior, vemos que en ausencia de agentes externos,

la variación diferencial de la energía interna es una partición de dos términos, asociados a variaciones infinitesimales de calor y de trabajo mecánico. Sabemos que en términos generales, podemos escribir **trabajo mecánico** de la forma:  $dw = d(PV) = PdV + VdP$ , es decir como una suma de dos contribuciones (supondremos de ahora en adelante, a menos que se diga explícitamente lo contrario, que el trabajo es realizado por el sistema).

Recordemos dos observaciones experimentales; (a) los gases ocupan todo el volumen disponible y (b) los líquidos son prácticamente incompresibles (variaciones de volumen despreciables). En consecuencia, para gases, el trabajo mecánico es esencialmente de expansión o compresión, es decir:  $dw \approx PdV$  y el principio de conservación de la energía adopta la forma:  $dE \approx dq - PdV \rightarrow dq \approx dE + PdV$  y por lo tanto a presión constante (transformación isobárica), la desigualdad anterior se escribe de la forma que se indica:  $dq_p \approx d(E + PV) = dH$ . Esta identidad simple, nos indica que el calor absorbido o liberado a presión constante es aproximadamente igual a la variación de entalpía (contenido calorífico) del sub-sistema. De esta forma, podemos escribir:

$$[4] \quad Q_p = \int dq \approx \int dH = \Delta H = (H_2 - H_1)_p$$

de igual forma, podemos considerar al pasar transformaciones a volumen constante (isocóricas o isovolumétricas), para las cuales escribimos:  $dE_v \approx dq_v$ , es decir la absorción o liberación de calor en un proceso (transformación) isovolumétrico se realiza a expensas de la energía interna del sistema. De esta forma, la expresión análoga en forma a la ec[4] es la siguiente:

$$[5] \quad Q_V \approx \int dE_V = (E_2 - E_1)_V$$

Hasta este punto de la discusión, hemos introducido calor y trabajo en el enfoque macroscópico ampliamente utilizado en la literatura, sin embargo es necesario hacer algunas precisiones con respecto de estas magnitudes energéticas. Con relación a trabajo, éste es un escalar que en mecánica clásica, se define de acuerdo a la relación:

$$[6] \quad dw_{1 \rightarrow 2} = \vec{F} \cdot d\vec{r}, \text{ es decir: } W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

donde , el valor de la integral depende de la trayectoria que se escoja para moverse entre los puntos terminales “1” y “2” del proceso (transformación). De esta forma, resulta directo, encontrar que para gases, **despreciando el término**,  $VdP$  el trabajo de expansión o de compresión se expresa de la forma que se indica:

$$[7] \quad W_{1 \rightarrow 2} \approx \int_1^2 PdV$$

Este resultado es interesante y, en principio, sí conocemos la composición del sistema y la relación entre las variables volumen y presión, podríamos estimar el valor del trabajo asociado a la expansión o compresión del gas. Formalmente, la situación a ser considerada no es tan simple y se requiere introducir, el concepto de **hiper-superficie termodinámica** de la forma:  $f = f(P, V, T, n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ ; donde la composición del



sistema la hemos incorporado introduciendo el número de moles de cada uno y de todos los constituyentes del sistema en estudio. Encontrar, una relación explícita para la función anterior no es una tarea trivial y requiere de una serie de precisiones y aparece en forma natural el concepto de **ecuación de estado**. Estas relaciones formales entre las variables presión, volumen, temperatura y composición se aplican a sub-sistemas en equilibrio estadístico. Es de utilidad introducir un colectivo de partículas idénticas e indistinguibles, sub-sistema que nos facilitará el proceso analítico de indagar en el concepto fundamental de equilibrio estadístico.

Por simplicidad, supondremos que el colectivo de N-partículas es idéntico pero distinguible, lo cual supone que de alguna manera logramos rotular a los constituyentes los cuales son todos idénticos en masa, volumen y otras propiedades. De esta forma, solo el rótulo nos permitirá diferenciarlos. Adicionalmente, supongamos que las partículas de gas tienen niveles de energías accesibles discretos simbolizados por el conjunto  $(E_1, E_2, \dots)$ , cada uno de los cuales caracterizado por una probabilidad intrínseca de ocupación que dará origen al conjunto  $(g_1, g_2, \dots)$ . De esta forma, el número de formas idénticas y distinguibles de ubicar un total de  $n_1$ -partículas en el nivel de energía  $E_1$  es:  $P_1 = g_1^{n_1} \binom{N}{n_1}$  y para el nivel de energías  $E_2$ , el valor correspondiente es:  $P_2 = g_2^{n_2} \binom{N - n_1}{n_2}$  y así sucesivamente. Siguiendo esta línea de pensamiento, procedemos a levantar la condición de distinguibilidad y concluimos que el número de formas idénticas e indistinguibles que las N-partículas de un colectivo de partículas idénticas e indistinguibles se ubique en un conjunto discreto de niveles de energías está dado por una expresión de la forma que se indica:

$$[8] \quad W = \prod_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}$$

En la expresión anterior,  $W$  es, desde un punto de vista matemático, una función analítica (función de partición o de distribución), y se interpreta como la probabilidad total que un conjunto discreto de partículas idénticas e indistinguibles se localicen en los diversos niveles de energías accesibles al sub-sistema. Sí a modo ilustrativo, pensamos en un gas confinado en un recipiente, resulta directo imaginar que como producto de los choques entre las partículas constituyentes de éste y contra las paredes del recipiente que las contiene, los números de ocupación ( $n_k$ ) varían en el tiempo y en consecuencia resulta pertinente preguntarse, con relación a la función de distribución más probable, la cual corresponde a la distribución en la configuración de equilibrio, es decir cuando el sistema ha alcanzado una configuración en equilibrio estadístico. Por razones de simplicidad matemática en el cálculo de la partición más probable (ver ec[8]), procederemos de acuerdo al esquema que se enuncia a continuación:

- (a) Se opera con el logaritmo natural en ambos miembros,
- (b) Se evalúa la diferencial total de esta expresión, es decir:  $d(-\ln W)$ , recordando que en este esquema las probabilidades intrínsecas,  $g_k$  son escalares,
- (c) Se explicitan las ligazones (restricciones) en lo que dice relación con el número total de partículas y la energía interna del sistema. (Recordemos, que se cumplen las identidades:

$N = \sum_k n_k$  y  $E = \sum_k n_k E_k$ ). El número total de partículas es una constante, en

consecuencia:  $dN = \sum_k dn_k = 0$ , de igual forma, la energía interna del sistema aislado debe

conservarse:  $dE = \sum_k n_k dE_k + \sum_k E_k dn_k = -dw + dq = 0$ , en nuestro caso, en una

expansión libre del gas, el trabajo es nulo en consecuencia, la segunda ligazón impone la

condición:  $dE = dq = \sum_k E_k dn_k$

(d) Se introducen los multiplicadores indeterminados de Lagrange,  $\alpha$  y  $\beta$ , con lo cual, la búsqueda de los puntos críticos (máximos o mínimos) se reduce a la resolución del conjunto de ecuaciones homogéneas, para todos los niveles de energías accesibles al

sistema:  $\sum_k \left[ \ln\left(\frac{n_k}{g_k}\right) + \alpha + \beta E_k \right] dn_k = 0$ . El análisis de la expresión anterior, nos

conduce a una expresión formal para la población (número de ocupación), es decir:

$n_k = g_k \exp[-\alpha - \beta E_k]$  y es directo encontrar el primer multiplicador indeterminado de

Lagrange  $\alpha$ , utilizando la expresión:  $\exp(-\alpha) = \frac{N}{Z}$  con  $Z = \sum_k g_k \exp(-\beta E_k)$ .

(e) Un análisis directo nos permite encontrar el segundo multiplicador indeterminado  $\beta$ , el

cual es expresable de la forma:  $\beta = \frac{1}{KT}$ , donde,  $K = N_0 R$ . En esta expresión  $K, N_0, R$

representan las constantes de Boltzmann, de Avogadro y de los gases.

En virtud de lo señalado anteriormente, podemos inferir que la población más probable del colectivo de partículas (idénticas e indistinguibles) distribuidas en un conjunto discreto (discontinuo) de niveles de energías cada uno de éstos caracterizado por una probabilidad intrínseca de ocupación es de acuerdo a Maxwell-Boltzmann:

$$[9] \quad n_k = \frac{N}{Z} g_k \exp\left[-\frac{E_k}{KT}\right] \quad \text{con:} \quad Z = \sum_k g_k \exp\left[-\frac{E_k}{KT}\right]$$

En la expresión anterior,  $Z$  es la función de partición (distribución) del sistema y juega un papel crucial en la teoría. Para efectos ilustrativos,  $Z$  para un gas ideal en equilibrio estadístico adopta la forma:  $Z = \frac{V(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3}$ , donde  $V$  es el volumen ocupado

por el gas,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $h$  es la constante de Planck. De igual forma, es posible encontrar que la presión asociada a estos sistemas está dada por una identidad de la forma:  $P = KNT \left( \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \right)_T = \frac{KNT}{V} = \frac{nRT}{V}$ , es decir:

$$PV = nRT, \quad \text{donde el número de moles de gas es : } n = \frac{N}{N_0} \quad \text{De igual forma, podemos}$$

obtener directamente una identidad general para la energía interna de un gas ideal, utilizando la función de partición: Tenemos que si  $C$  es una constante, entonces:

$$Z = \ln(VT^{3/2}) + \ln C \rightarrow \frac{d(\ln Z)}{dt} = \frac{3}{2} T^{-1}. \quad \text{De esta forma, como la energía interna}$$

es:  $E = \sum_i n_i E_i$ , entonces en equilibrio estadístico, y utilizando la ley de distribución de

$$\text{Maxwell-Boltzmann (M-B), podemos escribir la identidad: } E = \frac{N}{Z} \sum_i g_i E_i \exp[-\beta E_i],$$

donde,  $\beta = \frac{1}{KT}$ . De igual forma, es directo, encontrar de las expresiones anteriores:

$$\frac{dZ}{d\beta} = - \sum_i g_i E_i \exp[-\beta E_i] \quad \text{y por lo tanto: } E = - \frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \frac{d(\ln Z)}{d\beta} = \frac{3}{2} nRT. \quad \text{Este}$$

resultado es interesante por cuanto nos indica que **la energía interna asociada a un gas ideal es independiente del volumen a temperatura constante**, es decir:  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ .

Resulta interesante examinar la realidad de la estadística de M-B, a la luz de los resultados experimentales. No obstante, las simplificaciones que adoptamos para su justificación, la experiencia y el conocimiento acumulado nos indica que una gran cantidad de gases, obedecen esta estadística en un rango muy amplio de temperaturas. Por razones de simplicidad continuemos estas líneas con el modelo de gas ideal, para el cual se cumplen, en equilibrio estadístico, las identidades: (a)  $PV = nRT$  y (b)  $E = \frac{3}{2}nRT$ .

Un modelo razonable para estos gases, consiste en suponer que están constituidos por partículas puntiformes, las cuales se mueven libremente entre sí, es decir, con una energía potencial de interacción nula. En estas circunstancias, la energía interna es simplemente de origen y naturaleza traslacional, es decir:  $E_i = \frac{1}{2}m v_i^2 = \frac{p_i^2}{2m}$ . Es importante, enfatizar que la energía cinética de un gas ideal que ocupa un volumen lo suficientemente grande no está cuantizada, más bien tiene asociado un espectro energético continuo. De esta forma, la expresión para la función de partición  $Z = \sum_i g_i \exp[-\beta E_i]$

debe ser remplazada por  $Z = \int_0^{+\infty} g(E) \exp\left[-\frac{E}{KT}\right] dE$ , donde el producto  $g(E)dE$ , se interpreta como la densidad de estados en el rango de energías entre  $E$  y  $E + dE$  (éste número se origina a partir de las diferentes orientaciones espaciales que puede exhibir el momentum lineal  $\vec{p}$  para una energía dada. Los métodos de la física-matemática y en

particular de la física estadística nos permiten encontrar para este tipo de gases, la densidad de estados, que se expresa de la forma que se indica:

$$[10] \quad g(E)dE = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} dE$$

Una integración simple, nos permite en consecuencia obtener la función de partición  $Z$  asociada al gas ideal y como una consecuencia su energía interna, todo lo cual lo esbozamos anteriormente en el texto. En el continuo de energías, la expresión de M-B, después de ciertas manipulaciones algebraicas, adopta la forma:

$$[11] \quad \frac{dn}{dE} = \frac{N}{Z} g(E) \exp\left[-\frac{E}{KT}\right] = \frac{2\pi N}{(\pi KT)^{3/2}} E^{1/2} \exp\left[-\frac{E}{KT}\right]$$

expresión que se asocia a la fórmula propuesta por Maxwell para la distribución de las energías en el caso de un gas ideal. De igual forma, es inmediato obtener una expresión para la distribución de las velocidades de las partículas constituyentes del gas. Para estos efectos y en consideración a que las energías para estos sistemas es traslacional, entonces:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 \rightarrow \frac{dn}{dv} = \frac{dn}{dE} \frac{dE}{dv} = mv \frac{dn}{dE}, \text{ con lo cual obtenemos la expresión deseada:}$$

$$[12] \quad \frac{dn}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2KT}\right]$$

identidad, que corresponde a la fórmula de Maxwell para distribución de las velocidades en el caso de un gas ideal. Esta misma expresión nos indica el número de moléculas que se mueven con una velocidad comprendida entre  $v$  y  $v + dv$  con total independencia de las direcciones de los movimientos. De las identidades [11] y [12], es directo obtener valores para las energías y velocidades más probables. Este procedimiento es directo y basta con obtener los puntos críticos (máximos o mínimos) de estas identidades. Así para las energías más probables, definamos la función de la energía:  $f(E) = E^{1/2} \exp\left[-\frac{E}{KT}\right]$  y en

consecuencia, la condición:  $\frac{df}{dE} = 0$ , nos conduce a:  $\langle E \rangle = \frac{1}{2}KT$  y de igual forma,

definiendo, la función:  $g(v) = v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2KT}\right]$ , procedemos a imponer la condición:

$\frac{dg}{dv} = 0$ , obtenemos las velocidades más probables:  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2KT}{m}}$ . De igual forma,

introduciremos los (a) **velocidad media.**  $\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v dn = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v \frac{dn}{dv} dv = \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{1/2}$  y

(b) **velocidad cuadrática media:**

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v^2 dn = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} \frac{2E}{m} dn = \frac{2}{m} \bar{E} = \frac{2}{m} \frac{3}{2} KT = \frac{3KT}{m} \rightarrow (\overline{v^2})^{1/2} = \left(\frac{3KT}{m}\right)^{1/2}$$

donde, la energía media es:  $\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} E dn = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} E \frac{dn}{dE} dE = \frac{3}{2} KT$

Las limitaciones de esta teoría simple del gas ideal serán analizadas a lo largo del desarrollo de los temas de esta monografía y en particular en la sección de aplicaciones.



No obstante, el análisis en este nivel de aproximación nos proporciona un punto de partida (aproximación de orden cero) y en muchas ocasiones, por diversas razones, nos conduce a conclusiones con algún grado de validez. Una situación interesante aparece cuando se dispone de un sub-sistema, digamos C, compuesto por dos sub-sistemas A y B en contacto. En esta situación particular, tenemos las restricciones:

$$(a) N_A = \sum_i n_i^A = \text{Constante},$$

$$(b) N_B = \sum_j n_j^B = \text{Constante}, \text{ y}$$

$$(c) E = \sum_i n_i^A E_i + \sum_j n_j^B E_j = \text{Constante}.$$

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, podemos escribir el número de formas idénticas e indistinguibles para localizar este conjunto de partículas en los niveles accesibles a éstas de la forma del tipo producto:  $W_C = W_A W_B$ , con los siguientes resultados obtenidos en el proceso de búsqueda de los puntos críticos:

$$(d) n_i^A = \frac{N_A}{Z_A} g_i^A \exp\left[-\frac{E_i}{KT}\right]$$

y de igual forma:

$$(e) n_j^B = \frac{N_B}{Z_B} g_j^B \exp\left[-\frac{E_j}{KT}\right]$$

lo cual nos demuestra, sin ambigüedades que dos sub-sistemas distintos interactuantes A y B, en equilibrio estadístico deben exhibir la misma temperatura. Este resultado es conocido como la ley cero de la termodinámica y es de gran relevancia. En las expresiones anteriores, T es la temperatura absoluta común a los dos sub-sistemas cuando se ha

alcanzado el equilibrio térmico. En equilibrio térmico cada uno de los sub-sistemas alcanza la misma partición, más probable que obtendría sí estuviese aislado a la temperatura  $T$ . De esta forma en este punto, la energía de  $A$  y de  $B$  permanece constante en sentido estadístico.

Lo anteriormente señalado nos indica, entonces que no obstante que  $A$  y  $B$ , en contacto pueden intercambiar energía a nivel microscópico, dicho intercambio energético se produce en ambos sentidos ( $A \rightarrow B$  y  $B \rightarrow A$ , simultáneamente), no existiendo por lo tanto intercambio neto de energía. Resulta evidente que al poner en contacto dos cuerpos a temperaturas iniciales distintas, entonces éstos intercambian energía hasta que se alcanza un estado de equilibrio térmico a la misma temperatura  $T$  y en este preciso momento deja de producirse un intercambio neto de energía. Resulta evidente que esta ley cero, está de acuerdo con nuestro concepto sensorial de temperatura, en el sentido que sí ponemos en contacto un cuerpo frío con uno caliente, entonces el cuerpo caliente se enfría hasta que sensorialmente entendemos que ambos cuerpos han alcanzado la misma temperatura.

Retomemos el concepto de **hipersuperficie termodinámica**, es decir para funciones analíticas del tipo:  $f = f(P, V, T, n_1, n_2, \dots, n_s)$ , expresión válida para un sub-sistema de  $s$ -componentes. La situación anteriormente descrita debe necesariamente ser simplificada por cuanto es irreal pensar en que podamos obtener datos experimentales reproducibles y con valor, sí disponemos de un conjunto de  $(s + 3)$  variables cambiando simultáneamente.

Nuestro análisis nos indica que en equilibrio estadístico podemos, en situaciones ventajosas, contar con una ecuación de estado. Esta relación funcional contiene  $P, V, T$  y composición del sistema. Así para un gas ideal de un constituyente y de composición equivalente a  $n$ -moles, disponemos de la ecuación de estado:  $PV = nRT$ . De esta forma

para una composición dada, vemos que las variables  $P, V$  y  $T$  no son independientes entre sí y en consecuencia nos basta trabajar con dos de ellas y la tercera está por definición determinada. Es costumbre, trabajar con un sistema de composición dada y examinar superficies termodinámicas de la forma:  $f(P, V, T) = 0$ , todo lo cual puede ser realizado en sistema de tres ejes coordenadas  $P, V$  y  $T$ . De esta forma, una representación gráfica nos conduce a una gráfica 3D, la cual podemos simplificar fijando alguna de estas variables. Al fijar una de las tres variables quedamos reducidos a una gráfica 2D, con las posibilidades de examinar procesos (transformaciones): isotérmicos; gráfico-2D ( $P-V$ ), isobáricos; gráfico-2D ( $V-T$ ) e isovolumétricos (isocóricos); gráfico-2D ( $P-T$ ).

Considerando los antecedentes entregados anteriormente, estamos en condiciones de estudiar con cierto detalle algunos aspectos relacionados con ecuaciones de estados propuestas para gases y anticipar los supuestos en los cuales se basan estas relaciones entre las variables que caracterizan al sistema. En el caso particular de un gas ideal, resulta evidente que la energía interna del gas es 100 % translacional y en consecuencia la energía de interacción entre las partículas es idénticamente nula. Bajo estas condiciones, y en equilibrio estadístico se cumple:  $PV = nRT$  y, en el caso particular de un mol de gas, el coeficiente de compresibilidad  $\kappa = \frac{PV}{RT}$  es la unidad. En este sentido, podemos anticipar que cualquier desviación de la idealidad se verá, en la práctica reflejada en un valor para este coeficiente distinto a la unidad. Una primera aproximación al problema, de modo de considerar las desviaciones de la idealidad, fue planteada por van der Waals (1837), el cual propuso una ecuación de estado de la forma:

$$[13] \quad \left( P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad \text{con} \quad \bar{V} = \frac{V}{n}$$

donde los parámetros “a” y “b” son generalmente determinados a partir de consideraciones en relación al punto crítico, correspondiente a un punto de inflexión en un gráfico-2D (P-V) manteniendo la temperatura y la composición constante. Una situación relevante a nuestra discusión aparece cuando se procede, digamos para un mol de gas, a la resolución de la ecuación anterior, suponiendo que tanto “a” como “b” son constantes. Después de cierta álgebra, obtenemos una ecuación cúbica en el volumen la cual, en principio puede ser resuelta para una presión dada a temperatura constante. Una situación interesante ocurre cuando como resultado del problema aritmético, y para una presión fija y temperatura constante las tres raíces (volúmenes) son reales. La región en la cual ocurre esto es importante por cuanto nos indica que es posible iniciar la licuación del gas. De igual forma, a temperaturas más elevadas aparece dos raíces puramente imaginarias y solo una raíz real. Sin embargo, existe una situación intermedia en la cual las tres raíces correspondientes al volumen son idénticas, a una presión fija y a temperatura constante. En este punto, el gráfico-2D será tal que la curva 2D(P-V) exhibirá una inflexión con tangente horizontal y en consecuencia se cumplen en el punto crítico, las siguientes identidades para el volumen, temperatura y presión:

$$[14] \quad V_c = 3b \rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb} \rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Sí aceptamos como válida esta ecuación de estado, encontramos que los valores de “a” y de “b”, no son estrictamente constantes. Sí los datos experimentales, en un gráfico-2D (P-V), a partir de los cuales se obtienen los valores de estos factores “a” y de “b”, se obtienen a una temperatura distinta a la crítica ( $T \neq T_c$ ), entonces las desviaciones de los correspondientes al punto crítico, pueden llegar a ser importantes. En la práctica la estrategia que se utiliza es evaluar los valores de estos parámetros “a” y “b” a partir de los datos críticos observados, utilizando las identidades, ver ec[14]. Los valores de “a” y de “b” se obtienen, por ejemplo, en unidades:  $\frac{atm \cdot lt^2}{mol^2}$  y  $\frac{lt}{mol}$ , respectivamente.

En síntesis, los valores de estos parámetros “a” y “b” están referidos a los valores en el punto crítico, en consecuencia sí son utilizados en la ecuación de van der Waals para la predicción del volumen o de la presión a una temperatura dada (no necesariamente la crítica), debemos esperar desviaciones que pueden ser muy importantes.

Los valores predichos de esta forma, no son exactos, por definición, sin embargo pueden ser utilizados como una aproximación de primer orden (en orden cero, suponemos comportamiento ideal) a los valores reales, muy especialmente cuando no disponemos de otra información. Situaciones de gran relevancia se dan, ciertamente a presiones elevadas, para las cuales los valores predichos por van der Waals, pueden mostrar desviaciones importantes. Dadas las predicciones realizadas, resulta conveniente introducir los valores de presión, volumen y temperatura reducidos, utilizando las relaciones:

$$[15] \quad P = \pi P_c \rightarrow V = \phi V_c \rightarrow T = \theta T_c$$

donde, los valores reducidos se han simbolizados por las letras griegas  $\pi$ ,  $\phi$  y  $\theta$ .

Utilizando las identidades de las ecuaciones [14] y [15] es directo obtener la conocida ecuación de estado reducida, en el modelo de van der Waals.

$$[16] \quad \left( \pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta$$

El análisis de la ecuación de estado anterior es directo, por cuanto no depende de los valores de los parámetros de van der Waals, “a” y “b” y por lo tanto resulta ser independiente del gas en cuestión. Es inmediato concluir que sí cantidades equimoleculares (igual número de moles) de dos gases cualesquiera que obedezcan la ecuación de estado de van der Waals, en las mismas condiciones de presión y volumen reducidos, deben necesariamente exhibir la misma temperatura reducida. En estas condiciones, diremos que ambos gases se encuentran en estados correspondientes, y la ecuación de estado, ec[16] se considera como una expresión de la **ley de los estados correspondientes**. La experiencia demuestra que esta ley no es exacta, en consecuencia se precisarían más de tres constantes empíricas (a ser obtenidas de los datos experimentales) para obtener una ecuación de estado exacta. Existe un conjunto interesante de otros modelos y otras ecuaciones de estado para gases. La próxima etapa consiste en sustituir los valores de “a”, “b” y “R”, por **expresiones ajustadas de los datos experimentales** como se indica a continuación:

$$[17] \quad a = \frac{16}{3} P_c V_c^2 T_c \rightarrow b = \frac{1}{4} V_c \rightarrow R = \frac{32}{9} \frac{P_c V_c}{T_c}$$

Berthelot, introdujo la ecuación de estado, la cual es utilizada en una serie de aplicaciones en termodinámica. Este autor sugiere modificar la ecuación de van der Waals, y sugiere una ecuación de estado de la forma que se indica:

$$[18] \quad \left( P + \frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT$$

En esta ecuación de estado vemos que el término de “presión interna” ha sido modificado de la expresión original de van der Waals, es decir,  $\frac{a}{V^2}$  por el término

$\frac{a}{TV^2}$ , incorporando el factor de corrección  $\frac{1}{T}$ . Al expandir la ecuación de estado de

Berthelot, obtenemos:  $PV = RT + Pb - \frac{a}{TV} + \frac{ab}{TV^2}$ . Al despreciar el último de los

términos del miembro de la derecha, por cuanto el contiene el producto “ab”. El cual es notablemente pequeño en magnitud, y utilizando las expresiones semi-empíricas dadas por

la ec[17], obtenemos la ecuación de estado aproximada:

$$[19] \quad PV \approx RT \left[ 1 + \frac{9}{128} \frac{PT_c}{P_c T} \left( 1 - 6 \frac{T_c}{T} \right) \right]$$

que corresponde a la conocida ecuación de estado de Berthelot. Como próxima etapa, introduciremos una ecuación de estado propuesta por Beattie-Bridgeman, la cual es una nueva modificación a la ecuación original de van der Waals. De esta forma, se sugiere una expresión de la forma que se indica:



$$[20] \quad P = \frac{RT(1-C)}{V^2}(V+B) - \frac{A}{V^2}$$

$$\text{donde: } A = A_0 \left(1 + \frac{a}{V}\right) \rightarrow B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right) \rightarrow C = \frac{c}{VT^2}$$

donde,  $A_0, B_0, a, b, c$  son constantes arbitrarias.

Adicionalmente, podemos escribir una ecuación de estado general, empírica de la forma que se indica:

$$[21] \quad PV = RT + a(T)P + b(T)P^2 + c(T)P^3 + d(T)P^4$$

donde, los factores  $a, b, c, d$  son funciones de la temperatura y se expresan en la forma que se indica a continuación:

$$[22] \quad \begin{aligned} a &= a_1 + a_2T^{-1} + a_3T^{-3} \\ b &= b_1T^{-1} + b_2T^{-4} + b_3T^{-6} \\ c &= c_1T^{-1} + c_2T^{-4} + c_3T^{-6} \\ d &= d_1T^{-1} + d_2T^{-4} + d_3T^{-6} \end{aligned}$$

La ecuación anterior contiene un conjunto de doce constantes a ser obtenidas de los datos experimentales, los cuales pueden ser obtenidos de los datos experimentales derivados de los gráficos- $3D(P-V-T)$  El concepto de factor de compresibilidad, definido por  $\kappa = \frac{PV}{RT}$ , es ampliamente utilizado, y lo que se hace es graficar este coeficiente

$\kappa$  versus la presión reducida  $\pi$ . En principio, para cada uno de los gases requeriríamos de un diagrama de compresibilidad, lo cual se traduciría en una complicación adicional y un trabajo relativamente tedioso. No obstante, la ley de los estados correspondientes nos

permite desarrollar un **diagrama de compresibilidad generalizado**, suficientemente simple y en una primera aproximación aplicable a todos los gases, con excepción de aquellos fácilmente licuables. Los valores obtenidos, utilizando este diagrama concuerdan bastante bien con los resultados experimentales. La expresión para el coeficiente de compresibilidad puede ser escrita de la forma que se indica:

$$\kappa = \frac{(\pi P_c)(\phi V_c)}{R(\theta T_c)} = \frac{P_c V_c}{T_c} \frac{\pi \phi}{\theta} = c \frac{\pi \phi}{\theta}, \text{ donde "c" es una constante universal. Cuando se utiliza}$$

la ecuación de van der Waals, se obtiene:  $\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8}$ , sin embargo, los datos experimentales

nos indican que el valor más cercano al real es para un valor de esta constante "c", más bien igual a  $\frac{3}{11}$  que al valor predicho por van der Waals. De igual forma, la ley de los

estados correspondientes nos indica que sí para gases distintos, los valores de  $\pi$  y de  $\theta$  son los mismos para la misma composición, entonces sus correspondientes volúmenes molares reducidos  $\phi$  serán exactamente iguales. De esta forma, es inmediato concluir que los factores de compresibilidad serán exactamente iguales e independientes de la naturaleza del gas. De esta forma, concluimos que el diagrama de compresibilidad  $\kappa$  versus, para una

temperatura reducida dada, los resultados para todos los gases (con las notables excepciones de Hidrógeno y de Helio; gases para los cuales la presión y la temperatura críticas precisan de una corrección adicional si se desea obtener mejores resultados. Se

utilizan expresiones de la forma que se indica:  $\pi = \frac{P}{(P_c + 8)} \rightarrow \theta = \frac{T}{(T_c + 8)}$ ), coincidirán en

la misma curva. Lo señalado anteriormente, constituye la base de las curvas de compresibilidad generalizadas o reducidas. A partir de datos experimentales, usando una

serie de gases distintos se han deducido los **factores de compresibilidad medios** observados a distintas temperaturas y presiones y se ha procedido a dibujar el diagrama de los valores de  $\kappa$ , en el eje de las ordenadas y las presiones reducidas  $\pi$ , en el eje de las abscisas. , utilizando la temperatura reducida  $\theta$ , como parámetro. A partir de estas curvas, se deduce con bastante precisión, el valor de la presión como del volumen o la temperatura de cualquier gas, sí se dan los valores de las otras dos variables. Del diagrama de compresibilidad generalizado la determinación del volumen se puede lograr directamente, sin embargo la evaluación de la presión o de la temperatura nos es una tarea simple.

Hemos visto con cierto nivel de detalle, que la combinación de un sub-sistema y de su recipiente térmico, puede ser considerado como un sistema aislado y en consecuencia la energía total de un sistema aislado debe permanecer constante, no obstante que existan cambios de una forma de energía en otra. Todo esto significa que, **cualquier pérdida o ganancia de energía por un sub-sistema debe ser exactamente equivalente a la ganancia o pérdida, respectivamente por el recipiente térmico.**

Retomemos los conceptos de calor y de trabajo, para precisarlos con mayor formalidad: Con relación al trabajo mecánico, corresponde a la integral de línea (dependiente de la

trayectoria):  $W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 F \cdot dr$ , es decir, suma de términos del tipo productos de fuerza por

desplazamiento. Como señalamos en los párrafos anteriores, para un colectivo de N-partículas idénticas e indistinguible (en el modelo, de un espectro discreto de energías), la

energía es:  $E = \sum n_i E_i \rightarrow dE = \sum_i n_i dE_i + \sum_i E_i dn_i$  y de acuerdo al primer principio de

la termodinámica, tenemos:  $dE = dq - dw_{int}$ . Procederemos a introducir, los términos de

trabajo y calor por medio de las identidades que se indican a continuación:

$dw_{\text{int}} = - \sum_i n_i dE_i$  y,  $dq = \sum_i E_i dn_i$ . De esta forma, observamos que el trabajo interno (realizado por sub-sistema) es expresado en función del cambio de los niveles de energías, resultante por ejemplo de variaciones en el volumen. De igual forma, la definición estadística de calor se ha realizado sobre la base de cambios de energías del sub-sistema como producto de la redistribución de las moléculas constituyentes del gas entre los diversos niveles de energías, resultantes de los intercambios de energía con el medio. De igual forma, podríamos argumentar que el valor medio del trabajo externo o energía intercambiada entre un sistema y el medio que lo rodea, debido a los intercambios individuales de energía que pueden ocurrir como consecuencia de los choques entre las moléculas del sub-sistema y las del medio se denomina **calor**, siempre y cuando no pueda ser expresado como productos del tipo fuerza por desplazamientos.

Para la descripción macroscópica del estado de equilibrio de un colectivo de átomos o moléculas, utilizamos algunos parámetros macroscópicos o estadísticos, tales como la presión, volumen y temperatura (sistema de composición dada). Sabemos que las variables que describen el estado de un sistema en equilibrio no son todas independientes y se relacionan entre sí por medio de una **ecuación de estado**, característica del sistema. Resulta evidente que uno de los problemas fundamentales de la física consiste en encontrar la ecuación de estado para diversas clases de sustancias. Para una sustancia homogénea, introduciremos, en general la siguiente notación para describir una ecuación de estado:  $f(P, V, T) = 0$ . Podemos graficar estas superficies termodinámicas, usando un sistema de ejes coordenados,  $P - V - T$ , y de esta forma representar las transformaciones generales entre estados permitidos como una curva en este espacio. En general, los estados intermedios, entre el estado inicial "1" y final "2", no están representados por puntos

sobre la superficie correspondiente a la ecuación de estado,  $f(P, V, T) = 0$ . Una situación de especial interés ocurre cuando la transformación se verifica en etapas infinitesimales, en forma tal que en cada una de las etapas, el sistema se aleje sólo en forma infinitesimal de su estado de equilibrio estadístico. Estas transformaciones son posibles, solo cuando la transformación global y cada una de sus etapas se verifica a una velocidad infinitesimalmente lenta (procesos reversibles). De igual forma, podemos argumentar que un proceso irreversible ocurrirá toda vez que el sistema se aleje del estado de equilibrio. Es evidente que en el transcurso de este tipo de procesos, las cantidades estadísticas, por ejemplo presión y temperatura no están definidas. Eventualmente al final del proceso, el sistema alcanza nuevamente el equilibrio en un estado distinto, caracterizado por una presión y una temperatura determinadas. En términos generales, los procesos irreversibles ocurren con gran velocidad. Resultará evidente que en un ciclo compuesto, parcial o totalmente de procesos irreversibles, el sistema retorna a su estado inicial, no obstante se produce un cambio finito medible en el medio ambiente. En resumen, en un proceso reversible, la transformación  $1 \rightarrow 2$  puede ser representada por una línea sobre la superficie termodinámica,  $f(P, V, T) = 0$ , uniendo los estados terminales. Una situación distinta, ocurrirá, por lo tanto para las transformaciones irreversibles, las cuales no pueden ser representadas de esta forma. Es interesante, indagar con algún grado de profundidad mayor en el concepto general de ecuación de estado para los gases reales. En el caso de gases reales, es imprescindible considerar las interacciones entre las partículas como también su tamaño efectivo. Las fuerzas de interacción son básicamente de corto alcance, por lo tanto podemos esperar que éstas disminuyan considerablemente en magnitud a medida que aumentan las distancias entre las partículas del gas. A nivel del concepto de presión,

podemos decir que a valores menores del cociente  $\left(\frac{N}{V}\right)$ , los valores esperados para la presión serán cercanos a los predichos con el modelo de gas ideal (mientras menor sea el número de moléculas por unidad de volumen de gas, el modelo ideal para los gases debería predecir valores de presión con mejor precisión). Recordemos que el número de moles de gas es:  $n = \frac{N}{N_0}$ , y en consideración a lo aseverado anteriormente para valores moderadamente pequeños del cociente  $\left(\frac{N}{V}\right)$ , entonces podemos expandir la presión ejercida por el gas real en una serie de potencias en  $\left(\frac{n}{V}\right)$ , es decir:

$$p = RT\left(\frac{n}{V}\right) + A(T)\left(\frac{n}{V}\right)^2 + B(T)\left(\frac{n}{V}\right)^3 + C(T)\left(\frac{n}{V}\right)^4 + \dots \quad \text{Acá los coeficientes del virial,}$$

dependen explícitamente de la temperatura y de la intensidad de las fuerzas moleculares, siendo en consecuencia, característicos del gas en estudio. Desde un punto de vista experimental, y en principio, podríamos obtener estos coeficientes midiendo la presión a temperaturas y volúmenes distintos. Aplicando el teorema del virial a gases, se escribe la

identidad:  $PV = nRT + \frac{1}{3} \left\{ \sum_{i,j} \overline{F_{i,j} \cdot \vec{r}_{i,j}} \right\}$ , y debemos sumar sobre todos los pares de

partículas constituyentes del gas. Comparando las dos expresiones anteriores, resulta

directo escribir la identidad:  $\frac{1}{3} \left\{ \sum_{i,j} \overline{\vec{F}_{i,j} \cdot \vec{r}_{i,j}} \right\} = n \left[ \left(\frac{n}{V}\right) A(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^3 C(T) + \dots \right]$ ,

expresión que permite correlacionar los coeficientes del virial con las fuerzas intermoleculares. En esta expresión  $\vec{F}_{i,j}$  representa la fuerza que la molécula  $j$ -ésima ejerce sobre la  $i$ -ésima y  $\vec{r}_{i,j}$  es el vector de posición para este par de partículas. Para un gas real, debemos incluir la energía potencial del sistema, lo cual podemos expresar por medio

de la identidad:  $E_p = \sum_{i,j} E_{p_{i,j}}$ , todo lo cual nos indica que precisamos de un modelo

razonable para expresar en forma analítica esta función de energía potencial intermolecular.

Al partir de una función conocida para esta energía potencial, podemos explicitar la gran función de partición para el sistema, definida como:  $\Xi = \frac{Z^N}{N!}$ , donde  $Z$  es la función

de partición del sistema. Para el caso de un gas real, y después de ciertas manipulaciones matemáticas podemos escribir para la gran función de partición, la expresión que se indica a continuación:

$$[23] \quad \Xi = \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} \right]^N \iiint \dots \int \exp\left[-\frac{E_p}{KT}\right] d\tau = \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} \right]^N I$$

donde:  $d\tau = dV_1 dV_2 dV_3 \dots dV_N$

Una situación particular y muy ilustrativa ocurre para el caso de un gas ideal, en el cual  $E_p = 0$  (energía potencial nula), para la cual obtenemos directamente la expresión:

$$[24] \quad \Xi_{ideal} = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} \right]^N = \frac{Z_{ideal}^N}{N!}$$

en notación obvia.

En el caso general y para un gas definamos la integral  $I$  de la forma que se indica:

$$[25] \quad I = \iiint \dots \int \exp\left[-\frac{E_p}{KT}\right] d\tau = \iiint \dots \int \exp\left[-\frac{1}{KT} \sum_{i,j} E_{p_{i,j}}\right] d\tau$$



adicionalmente, tenemos la identidad:  $\exp\left[-\frac{E_p}{KT}\right] = \prod_{i,j} \exp\left[-\frac{E_{p_{i,j}}}{KT}\right]$ , resultando un producto de todos los pares de términos que aparecen. Es interesante observar que los factores exponenciales de la forma  $\exp\left[-\frac{E_{p_{i,j}}}{KT}\right]$  son cercanos a la unidad cuando los términos de energías potenciales de interacción son pequeños; distancias relativamente grandes de las moléculas constituyentes del gas. Esta es la situación que ocurre en la realidad, a menos que las moléculas se encuentren a distancias marcadamente pequeñas entre sí. En virtud de lo señalado anteriormente, podemos escribir la integral  $I$  de la forma que se indica:

$$\begin{aligned}
 [26] \quad I &= \int \int \int \dots \int \prod_{i,j} \exp\left[-\frac{E_{p_{i,j}}}{KT}\right] d\tau = \int \int \int \dots \int \prod_{i,j} \left[1 - \frac{E_{p_{i,j}}}{KT} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_{p_{i,j}}}{KT}\right)^2 + \dots\right] d\tau = \\
 &= \int \int \int \dots \int \prod_{i,j} (1 + f_{i,j}) d\tau = \int \int \int \dots \int \left(1 + \sum_{i,j} f_{i,j} + \dots\right) d\tau
 \end{aligned}$$

resulta, inmediato observar que la magnitud  $f_{i,j}$  es bastante pequeña, a menos que las moléculas se encuentren muy próximas entre sí. Los términos de orden 2,3,..., en  $-\frac{E_{p_{i,j}}}{KT}$ , han sido explícitamente excluidos de este análisis, no obstante que reconocemos que en estudios más detallados deberán ser considerados. El análisis a ser efectuado a continuación, dice relación con las ecs[23] y [26]. La integración del primer término, nos conduce directamente a la contribución del tipo gas ideal para la función de partición y por lo tanto, la integración del segundo término nos dará señales de la naturaleza física del segundo coeficiente del virial. La integración del segundo término, requiere de algunas

precisiones. Para un gas, digamos monoatómico, los términos  $f_{i,j}$  son todos exactamente iguales y el número de éstos es  $\frac{1}{2}N(N-1)$ , en consecuencia la identidad [26] se transforma en la siguiente:

$$[27] \quad I = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2} \int \int f_{12} d\tau_1 d\tau_2$$

Procedamos a examinar la integral doble de la identidad anterior. Por conveniencia, escogeremos el origen del sistema de coordenadas en la molécula, digamos “1” y entonces

$$\int \int f_{12} d\tau_1 d\tau_2 = \int_1 \left\{ \int_2 f_{12}(r) 4\pi r^2 dr \right\} d\tau_1 = \int_1 \beta d\tau_1 = \beta \int_1 d\tau_1 = \beta V. \text{ La integral es simplemente}$$

$V$ , es decir el volumen ocupado por el gas, en el recipiente que lo contiene. En estos términos podemos escribir el resultado:

$$[28] \quad I = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-1}\beta \approx V^N \left( 1 + \frac{1}{2}N^2V^{-1}\beta \right) = V^N \left( 1 + \frac{N^2\beta}{2V} \right)$$

donde, hemos utilizado la aproximación:  $N(N-1) \approx N^2$ , considerando que los valores de  $N$  son muy grandes frente a la unidad. El resultado anterior, es sólo el primer término cuyo origen está en las fuerzas intermoleculares y por lo tanto, se demuestra que cuando se

consideran los términos sucesivos del desarrollo en serie de la magnitud  $\exp\left[-\frac{E_p}{KT}\right]$ ,

obtenemos el resultado definitivo:

$$[29] \quad I = V^N \left( 1 + \frac{N\beta}{2V} \right)^N$$

De acuerdo a estos resultados parciales obtenidos anteriormente, estamos en condiciones de escribir, en una aproximación de primer orden, la gran función de partición con inclusión del segundo coeficiente del virial, en la forma que se indica a continuación:

$$[30] \quad \Xi = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} \right]^N \left( 1 + \frac{N\beta}{2V} \right)^N$$

De la expresión anterior, es posible obtener la ecuación de estado, utilizando el resultado conocido para la presión:

$$[31] \quad P = KT \left[ \frac{\partial}{\partial V} (\ln \Xi) \right]_T$$

Finalmente, en el supuesto:  $\frac{N\beta}{2V}$  es despreciable frente a la unidad(en condiciones normales, esta magnitud es del orden de  $10^{-4}$ , podemos escribir:

$$[32] \quad P = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 RTN_0\beta}{2V^2}, \text{ recordemos que el número de moles es: } n = \frac{N}{N_0}, \text{ donde } N_0$$

es el número de Avogadro. La expresión anterior constituye la forma virial de la ecuación de estado para gases reales, con solo dos términos; lo cual es una consecuencia directa de las aproximaciones realizadas a lo largo de la presente discusión en lo relacionado a la obtención de la gran función de partición  $\Xi$ . De la expresión anterior, resulta directo darse cuenta que el segundo coeficiente virial adopta la forma:  $A(T) = -\frac{1}{2} RTN_0\beta$ .

El resultado anterior es interesante de examinar por cuanto relaciona la interacción molecular  $\beta$  con el coeficiente del virial (el cual es determinado experimentalmente). Los

resultados obtenidos hasta el momento pueden ser complementados con situaciones en las cuales, por ejemplo: (a) el gas se supone como un colectivo de esferas rígidas de radio  $r_0$  no interactuantes y (b) igual situación que en (a), sin embargo supondremos que las fuerzas intermoleculares son de atracción, pero débiles, con excepción de la restricción  $r < 2r_0$ , situación en la cual se establece una fuerte repulsión (las moléculas se comportan como esferas rígidas prácticamente impenetrables).

En la situación (a), se obtiene la ecuación de estado:  $P = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2 RTb}{V^2}$ , en cambio en la situación (b), el resultado es:  $P = \frac{nRT}{V} + \frac{n^2 (RTb - a)}{V^2}$ . Los coeficientes “a” y “b” se conocen como constantes de van der Waals. Estos resultados son interesantes y nos muestran el origen y naturaleza los parámetros de la ecuación de estado de van der Waals, la cual incorpora en forma explícita las interacciones entre las partículas y el tamaño efectivo de estas últimas, ver ec[13].

A esta altura de la discusión, resulta necesario indagar en el segundo principio de la termodinámica y en consecuencia en la entropía y sus manifestaciones e implicancias en nuestro conocimiento de nuestro entorno. Señalamos que el valor práctico de la termodinámica es innegable, no obstante presenta limitaciones, las cuales son consecuencia del hecho que sus métodos son independientes de la estructura atómica y molecular y como hemos visto el conocimiento de las variables dinámicas (observables físicos) está basado fundamentalmente en observaciones macroscópicas experimentales del cuerpo como un todo. De igual forma, señalamos que opera cuantitativamente en equilibrio, es decir con condiciones que no cambian en el tiempo y por lo tanto no considera, por ejemplo la velocidad con la cual el sistema como un todo se aproxima al equilibrio. De igual forma, y

con relación al segundo principio de la termodinámica, señalamos que en ausencia de agentes externos, los procesos que ocurren con mayor probabilidad son aquellos en los cuales la entropía aumenta o permanece constante. De igual forma, dedicamos algunos párrafos a los procesos reversibles e irreversibles, y como es sabido una característica de los procesos espontáneos (aquellos que ocurren sin intervención exterior de ninguna clase), es que experimentalmente nunca se ha observado que se inviertan por sí mismo sin la intervención de algún agente externo. De esta forma, un sistema que se encuentra en equilibrio, bajo una serie de condiciones dadas, no experimentará cambio alguno a menos que se alteren las condiciones de operación. De esta forma, los procesos espontáneos no son termodinámicamente reversibles. Es importante enfatizar, en este punto de la discusión que una variedad de cambios que ocurren en la naturaleza, tales como: expansión de un gas, evaporación de un líquido e incluso reacciones químicas, se pueden efectuar reversiblemente, sin embargo cuando se verifican espontáneamente-sin la intervención de agentes externos-son termodinámicamente irreversibles. Desde un punto de vista probabilístico, es posible a modo de ejemplo que un gas se concentre en una parte del recipiente que lo contiene, sin embargo a la luz de las observaciones experimentales podemos decir que la probabilidad que esto ocurra es extremadamente pequeña.

El segundo principio de la termodinámica ha sido formulado de diversas formas, una de las cuales dice relación con la irreversibilidad de los procesos espontáneos y de igual forma, otra manera de gran utilidad se basa en la incapacidad de convertir completamente calor en trabajo. De esta forma, resulta imposible construir una máquina que operando cíclicamente, no produzca otro efecto que la absorción de calor de un depósito y su conversión en una cantidad equivalente de trabajo (cíclicamente significa que la máquina debe volver a su estado original por etapas regulares, de modo que pueda

funcionar continuamente). Una experiencia corriente consiste en observar que no es posible convertir calor en trabajo, mediante un ciclo isotérmico y una consecuencia de la imposibilidad de convertir isotérmicamente calor en trabajo de una manera continua es la impracticabilidad del movimiento perpetuo de segunda especie, es decir la utilización de las grandes reservas de energía existentes en el océano y en la tierra. El océano puede ser considerado como un depósito de calor a temperatura constante (observe que cuando en el océano se presentan diferencias de temperatura, a niveles diferentes, es posible la conversión parcial de calor en trabajo y esta afirmación no es contraria al segundo principio) y de acuerdo al segundo principio no es posible convertir calor en trabajo continuamente en trabajo, sin producir cambios en alguna parte. Hacia 1824, Carnot, realiza un descubrimiento de gran importancia en relación con el rendimiento de las máquinas térmicas (utilizadas para la conversión de calor en trabajo). De acuerdo a este hallazgo, todas las máquinas térmicas que operan entre dos temperaturas dadas, digamos  $T_1$  y  $T_2$  presenta el mismo rendimiento. De esta forma, podemos decir que las máquinas que funcionan de una manera termodinámicamente reversible son tales que su rendimiento es independiente de la sustancia o sustancia operante (s), o del modo de operación y de esta forma el rendimiento dependerá exclusivamente de las temperaturas del depósito caliente (manantial) y del frío (refrigerante). En el caso de las máquinas que operan reversiblemente, el **rendimiento es el máximo posible** para las temperaturas dadas.

Digamos algunas palabras con relación a la máquina térmica hipotética de Carnot: La sustancia utilizada, consiste en un mol de gas ideal (el cual en equilibrio satisface la ecuación de estado:  $PV = RT$ ), contenido en un cilindro sellado con una tapa (la cual se mueve sin producir roce alguno), permitiendo de esta forma que el proceso se verifique

reversiblemente. Supondremos que se dispone de dos grandes depósitos a temperaturas constantes  $T_1$ ,  $T_2$ , y adicionalmente que cuando se estime necesario el proceso se puede realizar adiabáticamente, rodeando para estos efectos el cilindro con una envoltura perfectamente aislante, de modo que el sub-sistema no absorba ni libere calor ( $dq=0$ ). En un lenguaje simple, este ciclo de Carnot consiste de cuatro etapas: (a) Expansión isotérmica y reversible del mol de gas del volumen  $V_A$  a  $V_B$ , (b) Expansión adiabática y reversible, entre la temperatura del manantial y del refrigerante, (c) Compresión isotérmica y reversible, desde el volumen  $V_C$  al  $V_D$  y finalmente (d) Compresión adiabática y reversible del gas desde la temperatura del refrigerante a la del manantial. En estas condiciones, es directo demostrar que para este ciclo reversible de Carnot, el rendimiento es expresable:

$$[33] \quad \eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

es decir, el rendimiento corresponde al cociente entre el trabajo total efectuado en el ciclo y el calor que el sistema toma desde el manantial. Vemos de la expresión anterior, que el rendimiento en estas condiciones, es independiente de la sustancia operante, resultando evidente que para una temperatura del refrigerante dada el rendimiento será mayor si utilizamos altas temperaturas para el manantial. Nos interesará, en consecuencia para una temperatura  $T_1$  dada, aumentar el gradiente,  $(T_2 - T_1)$ . En la práctica, no es conveniente que el refrigerante se encuentre a temperatura baja a la ambiente, y será en consecuencia deseable que la temperatura superior (manantial) sea elevada. A modo de ejemplo, es la utilización de vapor de agua a presión elevada o mercurio en calderas para la producción de fuerza.

En este ciclo hipotético de Carnot, el trabajo efectuado en el ciclo debe ser exactamente igual al calor absorbido, es decir:  $W = Q_2 + Q_1$ , donde  $Q_2$  es el calor absorbido desde el manantial y  $Q_1$  es el calor liberado al refrigerante (observe que, por convención el calor absorbido se le asocia signo positivo en cambio al liberado el signo es negativo). De esta forma, al remplazar en la ec[33], obtenemos:  $\frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ , es

$$\text{decir: } 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 + 1 - \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} + \frac{T_1}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \rightarrow Q_1 T_2 = -Q_2 T_1 \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} = 0.$$

A continuación consideremos una situación más general, correspondiente en un gráfico  $2D(P-V)$  a un ciclo cerrado  $A \rightarrow B \rightarrow A$ . Una situación general de esta naturaleza puede ser modelada utilizando una serie de ciclos reversibles de Carnot, es decir, es razonable en una buena aproximación escribir:  $\sum_i \left\{ \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} + \frac{Q_{1i}}{T_{1i}} \right\} = 0$ . Considerando que

se requiere de un número de infinitos ciclos de Carnot para reproducir exactamente el ciclo reversible cerrado en cuestión, entonces podemos escribir la identidad general:

$$[34] \quad \sum_{i(\text{ciclo})} \frac{dq_{rev}}{T} = \sum_{A \rightarrow B} \frac{dq_{rev}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

expresión en la cual  $dq_{rev}$ , representa la variación infinitesimal de calor absorbido a la temperatura  $T$ , en cada uno de los pequeños cambios reversibles e isotérmicos que dan origen al ciclo general  $ABA$ . Al examinar la ec [34], vemos que para ir desde  $A$  hasta  $B$ , existe una familia variada de curvas posibles. Ahora bien, sí el proceso se realiza reversiblemente (velocidad infinitesimalmente lenta), entonces el cambio entrópico, representado por el primer término del miembro de la derecha de la identidad anterior, será independiente de la trayectoria. Diremos que los valores de esta sumas serán determinados



exclusivamente por los valores de esta función termodinámica en los estados terminales A y B (dado que la composición es un mol de gas, entonces por los valores de las variables P,V y T). En definitiva, es posible escribir la función entropía (del griego, cambio) de la forma que se indica:

$$[35] \quad \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} = S_B - S_A$$

La entropía, al igual que la energía del sub-sistema es una propiedad extensiva y su valor depende, en consecuencia de la cantidad de sustancia que sea considerada. De igual forma, se desprende que si un sub-sistema está formado por varios sub-sistemas, entonces el cambio entrópico será la suma de las variaciones de entropía de cada uno de los constituyentes. Existe una relación simple que da cuenta del cambio entrópico y el calor que se libera a la temperatura del refrigerante. Sabemos que para un ciclo reversible se cumple:

$$-Q_1 = T_1 \left( \frac{Q_2}{T_2} \right).$$

Este es el calor que se desecha a la temperatura inferior y que no

es viable de ser utilizado en el proceso de conversión de calor en trabajo. Como el calor es absorbido reversiblemente, entonces el término  $\left( \frac{Q_2}{T_2} \right)$  representa el incremento en entropía en el proceso de absorción de calor del manantial, esto es, digamos:

$$\Delta S_2 = \left( \frac{Q_2}{T_2} \right),$$

con lo cual el calor que se libera es:  $-Q_1 = T_1 (\Delta S_2)$ . De igual forma,

$$\text{sabemos que para un ciclo se cumple: } \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1},$$

o equivalentemente a la disminución

$$\text{de entropía } -\Delta S_1, \text{ con lo cual podemos escribir: } Q_1 = -T_1 (\Delta S_2) = -T_1 (-\Delta S_1) = T_1 (\Delta S_1).$$

En virtud de lo señalado anteriormente, se cumple:  $Q_1 = T_1(\Delta S_1) = -T_1(\Delta S_2)$ . Estas identidades dan cuenta de la cantidad de calor que vuelve al depósito a la temperatura inferior ( $T_1$ ), en función de la variación de entropía. En el caso de un ciclo no reversible, la cantidad de calor que no es convertible en trabajo es mayor en proporción, simplemente por cuanto el rendimiento asociado es marcadamente menor. En la práctica, el calor absorbido por la sustancia operante desde el manantial se obtiene en un intervalo de temperaturas y no solo a la temperatura  $T_2$ , como sucede en las situaciones descritas anteriormente en el texto. En estos casos, la expresión apropiada es de la forma que se indica:

$$[36] \quad \sum_{T_2 \rightarrow T_2'} \frac{dq_{rev}}{T} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

cediéndose, en consecuencia el calor  $Q_1$ , a una temperatura relativamente constante  $T_1$ , por lo tanto:

$$[37] \quad -Q_1 = T_1 \sum_{T_2 \rightarrow T_2'} \frac{dq_{rev}}{T} = T_1(\Delta S_2)$$

en la expresión anterior,  $\Delta S_2$  corresponde a la variación de entropía que acompaña al proceso de absorción reversible de calor en el intervalo  $T_2 \leq T \leq T_2'$ . Finalmente, siempre que la temperatura del refrigerante sea constante, podremos utilizar la fórmula alternativa  $Q_1 = T_1(\Delta S_1)$ , como en las situaciones anteriormente mencionadas en el texto.

En el caso de un proceso reversible, sabemos que para un ciclo completo la variación entrópica total para el sistema es cero, lo cual significa que para este tipo de procesos la cantidad de calor absorbida  $dq_{rev}$ , en cualquier etapa es, suministrada

reversiblemente por el recipiente térmico, esto es por el medio ambiente (cuya temperatura difiere solo infinitesimalmente de la del sub-sistema). En resumen, en cada una de las etapas, el cambio entrópico del medio ambiente será igual al cambio correspondiente del sub-sistema, pero de signo opuesto (por cuanto, éste último toma el calor cuando el primero lo libera y viceversa). De esta forma, en todo **proceso reversible**, la suma de los cambios de entropía del sistema y de su medio ambiente (recipiente térmico) será idénticamente nulo y de esta forma, concluimos que en un ciclo reversible completo, no existirá variación de entropía.

Procedamos a examinar con cierto detalle los cambios de entropía en procesos irreversibles. Una primera consideración es enfatizar que el rendimiento ( $\eta$ ) de una máquina térmica reversible en todas sus etapas es máximo, y por lo tanto en el caso de un ciclo en el cual interviene, por ejemplo, un proceso irreversible debe necesariamente exhibir un rendimiento comparativamente menor al correspondiente a un ciclo de Carnot.

Es directo inferir que sí en la primera etapa del ciclo, el sub-sistema absorbe calor en forma irreversible a la temperatura correspondiente al manantial y en la tercera etapa, éste libera calor en forma reversible, entonces podemos escribir la desigualdad que se indica:

$$[38] \quad \frac{Q_2(irrev)}{T_2} + \frac{Q_1(rev)}{T_1} < 0$$

es decir, en general para un ciclo el cual no es completamente reversible, la suma sobre el ciclo completo de todos los términos de la forma  $\frac{Q}{T}$  o de los términos  $\frac{dq}{T}$ , éste último en el caso de una serie de etapas infinitesimales será menor que cero. En virtud de estos argumentos, es posible escribir la identidad, para un ciclo cerrado  $A \rightarrow B \rightarrow A$ , en el que intervienen una o más etapas irreversibles en el trayecto  $A \rightarrow B$ , y el camino completamente reversible  $B \rightarrow A$ .

$$[39] \quad \sum_{A \rightarrow B} \frac{dq(irrev)}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{dq(rev)}{T} < 0$$

En la desigualdad anterior, y en particular en relación con el primer término de ésta vemos que el calor se absorbe irreversiblemente, en consecuencia la integral;  $\int_A^B \frac{dq(irrev)}{T}$ , dependerá de la trayectoria. Una situación distinta ocurre con el segundo término, en el cual el calor es liberado al refrigerante reversiblemente y por lo tanto podemos escribir la igualdad:  $\int_B^A \frac{dq(rev)}{T} = S_A - S_B$ . Agrupando los términos, la ec [39], puede ser escrita como

se indica:

$$[40] \quad \int_A^B \frac{dq(irrev)}{T} + (S_A - S_B) < 0 \rightarrow (S_B - S_A) - \int_A^B \frac{dq(irrev)}{T} > 0$$

y por lo tanto, en un proceso irreversible del tipo  $A \rightarrow B$ , la sumatoria de los términos del tipo  $\frac{dq(irrev)}{T}$  resulta ser menor que el incremento de entropía del sub-sistema. Con relación al cambio entrópico asociado al medio ambiente en el proceso irreversible  $A \rightarrow B$ .

Este cambio entrópico se puede estimar razonablemente cuando el entorno recupera su estado original, y bajo estas condiciones su variación de entropía deberá ser igual a esta magnitud pero de signo opuesto y este está dado por:  $-\int_A^B \frac{dq(irrev)}{T}$  y de esta forma,

podemos resumir nuestra información para el cambio entrópico total del sub-sistema y su medio ambiente en el proceso irreversible  $A \rightarrow B$ . Las contribuciones son las siguientes:

(a) incremento de entropía en el sistema:  $S_B - S_A$ , (b) incremento de entropía del medio

ambiente:  $-\int_A^B \frac{dq(irrev)}{T}$  y (c) incremento final de entropía del sub-sistema y su medio

ambiente:  $(S_B - S_A) - \int_A^B \frac{dq(irrev)}{T}$ . Sabemos que esta cantidad es mayor que cero, y en

consecuencia se infiere que en cualquier proceso irreversible existirá una ganancia de entropía, producto de los cambios entrópicos del sub-sistema y su medio ambiente (entorno). Adicionalmente es necesario enfatizar que los procesos naturales son irreversibles y en consecuencia van asociados a incrementos finales de entropía. Solo existe incremento de entropía cuando la variación se produce espontáneamente y por lo tanto el proceso es irreversible. También podríamos enfatizar lo dicho, argumentando que todos los procesos que se producen en la naturaleza se asocian con una ganancia de entropía del sub-sistema y de su medio ambiente. Es necesario ser cuidadoso con el lenguaje, por cuanto en oportunidades se establece que la entropía del universo aumenta, y

una aseveración de este tipo requiere necesariamente del conocimiento de los procesos que se producen fuera de la tierra y por lo tanto, es difícil justificar este tipo de aseveraciones tan generales. **“Recordemos que la ganancia final de entropía que acompaña a un proceso irreversible se refiere a la combinación del sub-sistema y de su medio ambiente, es decir, a un sistema aislado de energía constante”**. Suele ocurrir y con mucha frecuencia que la entropía del sub-sistema (sustancia operante) disminuye en un proceso irreversible espontáneo como consecuencia del cambio energético asociado. Esto ocurre, a modo de ejemplo, en el proceso de solidificación de un líquido sobreenfriado, no obstante la entropía del medio ambiente aumenta simultáneamente en una cantidad significativamente mayor, de modo que existe un aumento final de entropía, en conformidad con los requerimientos del segundo principio de la termodinámica.

Adicionalmente a lo mencionado anteriormente, resulta importante a los procesos irreversibles y a la degradación de la energía. En efecto, para un ciclo completo (sea reversible o irreversible), el sub-sistema vuelve a su estado inicial y en consecuencia no se produce variación entrópica. Cualquier incremento final de entropía del sub-sistema y de su medio ambiente, como en su ciclo irreversible, se verá reflejado en un incremento de la entropía del medio ambiente, y así en un ciclo completo se cumple:  $\Delta S_{final} = \Delta S_{m-amb}$ . En el caso de ciclos reversibles se cumple:  $\Delta S_{final} = \Delta S_{m-amb} = 0$ , no obstante que para un ciclo irreversible el valor es mayor que cero. Se infiere que en un ciclo irreversible ha regresado al medio ambiente una cantidad de calor  $Q_{exc}$ , en exceso sobre la que se transfiere en un ciclo reversible, donde:  $\frac{Q_{exc}}{T} = \Delta S_{m-amb} = \Delta S_{final} \rightarrow Q_{exc} = T\Delta S_{final}$ , donde T es la temperatura del medio ambiente, es decir del refrigerante. Este resultado otorga un

significado especial al incremento final de entropía de un sistema de energía constante: **“El producto del cambio de entropía final por la temperatura a la cual se libera calor, corresponde al calor que se disipa o degrada en un ciclo irreversible”**.

Esa magnitud corresponde al calor absorbido a la temperatura superior (del manantial), el cual y en principio sería aprovechable como trabajo sólo si el proceso se hubiese efectuado reversiblemente. Sin embargo y considerando la naturaleza irreversible del proceso, se ha transferido o degradado a una temperatura inferior (refrigerante) donde su eventual utilidad para llevar a cabo trabajo mecánico ha disminuido. Finalmente, para una absorción dada de calor el trabajo ejecutado en el ciclo irreversible es  $T_1 \Delta S_{final}$  menor que el ejecutado en un ciclo reversible, que opere entre las mismas dos temperaturas. Este resultado otorga al concepto de variación final de entropía un cierto significado de medida de la irreversibilidad de cualquier proceso. Un enfoque complementario al desarrollado anteriormente para el segundo principio, es el utilizado por la mecánica estadística. Vimos en las líneas introductorias a esta sección algunos elementos relacionados con colectivos de partículas, distribución (partición) y estadística clásica de Maxwell-Boltzmann, ver ecs [8] y [9], en las cuales se encontró una función de distribución,  $W$ , para el colectivo caracterizado por partículas idénticas e indistinguibles, en niveles de energías permitidos ( $E_i$ ) y con probabilidades intrínsecas de ocupación por nivel energético permitido ( $g_i$ ). El análisis de la ec[8], debe hacerse en el entendido que cuando el sistema no está en equilibrio, entonces la partición asociada presenta una probabilidad menor que la máxima (equilibrio estadístico). El sistema evolucionará en el tiempo, como producto de las interacciones entre sus constituyentes hasta alcanzar, en el óptimo la distribución de mayor probabilidad. Una vez alcanzada la distribución de mayor probabilidad, no es de esperar

que los valores de  $W$  o de  $\ln W$  aumenten a menos que el sistema sea perturbado por la acción de un agente externo. Con el objetivo de describir esta tendencia natural hacia la partición en equilibrio (distribución de máxima probabilidad), se inventó el concepto de entropía, la cual es expresable de la forma:

$$[41] \quad S = k \ln W$$

con:  $R = kN_0$ , donde  $k$  es la constante de Planck.

La definición anterior de entropía se aplica a cualquier distribución, independientemente que el sistema esté en un estado de equilibrio. De la expresión anterior, resulta evidente que  $dS$  es una diferencial exacta y en

consecuencia:  $\int_1^2 dS = S_2 - S_1$ , es independiente de la trayectoria que siga el proceso  $1 \rightarrow 2$

(por cuanto, este cambio esté exclusivamente determinado por las particiones de los estados terminales de la transformación). Para estados en equilibrio, la entropía se puede expresar en función de las variables macroscópicas que definen los estados permitidos del sistema; estos son P,V,T y composición de los constituyentes del sub-sistema. En el caso particular de una transformación reversible para un sistema aislado o no, en la cual la entropía no varíe hablamos de un **proceso isoentrópico**. Supongamos que tenemos dos sub-sistemas, caracterizados por funciones de distribución  $W_1$  y  $W_2$ , entonces la probabilidad total de la distribución resultante de la combinación de estos dos sub-sistemas es:  $W = W_1 W_2$ , y por lo tanto:  $\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$ , y la entropía total es, en estas condiciones:  $S = S_1 + S_2$ , es decir goza de la **propiedad de aditividad**. Considerando que el estado de equilibrio estadístico corresponde a la distribución más probable es directo inferir que la entropía de un sistema aislado en equilibrio estadístico tiene asociado el valor máximo compatible con



las condiciones físicas que caracterizan al sistema. En virtud de lo señalado anteriormente, los procesos que pueden ocurrir en un sistema aislado, una vez alcanzado el equilibrio estadístico son solo aquellos para los cuales la entropía no cambia, es decir:  $dS = 0$  y estos procesos son reversibles por cuanto el sistema aislado está en equilibrio estadístico. De igual forma, sí el sistema no se encuentra en un estado de equilibrio estadístico, entonces evolucionará naturalmente en la dirección en la cual su entropía aumente, por cuanto son éstos precisamente las transformaciones capaces de conducir al sistema hacia el estado de máxima probabilidad o de equilibrio estadístico.

En términos generales, para un sistema aislado los procesos más probables que ocurran se caracterizan por medio de la desigualdad:  $dS \geq 0$ , donde para transformaciones reversibles la entropía permanece constante en cambio para transformaciones irreversibles, esta función aumenta. Todo lo anterior, puede ser resumido por medio de la aseveración que se indica: “ En un sistema aislado, los procesos que ocurren con mayor probabilidad son aquellos en los cuales la entropía aumenta (irreversibles) o permanece constante (reversibles)”. Realicemos algunas consideración en relación con la variación de la entropía y su definición, utilizando los métodos de la mecánica estadística.

Considerando que:  $S = k \ln W$  y suponiendo que disponemos de un colectivo de partículas idénticas e indistinguibles, ver la ec[8], podemos escribir:

$$S = k \ln \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = -k \sum_i n_i \ln \left( \frac{n_i}{g_i} \right) + kN \text{ y sí adicionalmente suponemos que el sistema}$$

obedece a la estadística de Maxwell-Boltzmann, entonces, es directo demostrar:

$$[42] \quad S = \frac{E}{T} + k \ln \frac{Z^N}{N!}$$

es decir, utilizando la fórmula de Stirling, es decir para  $N$  muy grande frente la unidad:

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \text{ con lo cual : } S \approx \frac{E}{T} + kN \ln \frac{Z}{N} + kN \rightarrow dS = \frac{dE}{T} - \frac{E}{T^2} dT + kN \frac{dZ}{Z}.$$

$$Z = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right] \rightarrow dZ = -\frac{1}{kT} \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right] dE_i + \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i E_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right] dT,$$

$$\text{es decir: } \frac{kN}{Z} dZ = -\frac{1}{T} \sum_i \left(\frac{N}{Z} g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]\right) dE_i + \frac{1}{T^2} \left(\sum_i \frac{N}{Z} g_i E_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]\right) dT, \text{ con lo}$$

$$\text{cual obtenemos : } \frac{kN}{Z} dZ = -\frac{1}{T} \left(\sum_i n_i dE_i\right) + \frac{1}{T^2} \left(\sum_i n_i E_i\right) dT = -\frac{dw}{T} + \frac{EdT}{T^2} \text{ y de esta}$$

forma llegamos al resultado esperado:  $dS = \frac{dq}{T}$ , expresión válida para un proceso

reversible por cuanto utilizamos la función de partición en equilibrio estadístico. Es

interesante e ilustrativo el enfoque anterior, el cual permite avanzar en la comprensión del

concepto de entropía y sus aplicaciones diversas. De esta identidad:

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \text{ y de igual}$$

$$\text{forma: } dS = \frac{dH - PdV + PdV}{T} = \frac{dH}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P = \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \text{ y de}$$

las identidades anteriores se obtienen los resultados:

$$[43.1] \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$[43.2] \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

donde,  $C_v$  y  $C_p$  son las capacidades caloríficas a volumen y a presión constante. Las ecuaciones anteriores, pueden ser utilizadas para escribir ecuaciones termodinámicas de estado. De esta forma, escribimos de la definición de la variación infinitesimal de la entropía  $dS$ , la identidad:  $PdV = -dE + TdS \rightarrow P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  y de igual forma,  $H = E + PV \rightarrow dH = dE + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP = TdS + VdP$  y de esta forma es directo:  $VdP = dH - TdS \rightarrow V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ . De estas ecuaciones de estado termodinámicas para P y V, es posible demostrar las siguientes identidades:

$$[44.1] \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$[44.2] \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

las cuales serán de gran utilidad en aplicaciones futuras, en este escrito\* De la ec[43.2], vemos que para transformación isobáricas (a presión constante), la variación de entropía se expresa de la forma siguiente:

$$[45] \quad S - S_0 = \int_{T=0}^T C_p d(\ln T)$$

donde,  $S_0$  es la entropía hipotética en el cero absoluto. La sugerencia realizada por M. Planck (1912), es aceptada por algunos autores como el tercer principio de la termodinámica, cuyo valor es bastante más restringido, esencialmente por cuanto no introduce nuevos conceptos. No obstante, esta generalización conduce a resultados en un buen acuerdo con los datos experimentales y amerita su estudio detallado Este principio se establece de la siguiente forma: **“ Toda sustancia exhibe una entropía finita, sin embargo**

**en el cero absoluto de temperaturas, el valor de la entropía puede ser idénticamente nulo, y este es el caso de una sustancia cristalina perfecta**". Estas sustancias a la cual se refiere este principio, son básicamente **sólidos puros** con la excepción explícita de disoluciones sólidas y de sustancias amorfas, tales como vidrios:

-----

\*:  $df = M(x, y)dx + N(x, y)dy$  es una diferencial exacta, se cumple:  $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$  y

también sean:  $dX = Ldy + xdz$  y,  $dY = Ldy + zdx$ , entonces se cumple:  $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x$ .

Otra igualdad de gran utilidad es:  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ .

---

Resulta ser interesante argumentar que los valores de entropía estimados sobre la base de este principio, están en perfecto acuerdo, con los valores predichos utilizando los métodos de la mecánica estadística. Existen, por cierto algunas discrepancias más bien aparentes, las cuales pueden ser, en principio explicadas debido a la naturaleza imperfecta de los sólidos en cuestión. Sabemos que para un sólido puro y perfecto,  $S_0 = 0$ , por lo tanto y utilizando la ec[45], observamos que la determinación de la entropía, en general se reduce al conocimiento de los valores de  $C_p$ , en rangos amplios de temperaturas. Se grafica,  $C_p$  versus  $2,3026 \log T$  y el área bajo la curva en el rango  $0 \leq T \leq T$ , a una presión dada (digamos  $P= 1$  atm), nos dará el valor de la entropía a la temperatura  $T$ . Considerando que las capacidades caloríficas a presión constante no pueden ser estimadas en el cero absoluto, en la práctica lo que se hace es realizar el experimento a la temperatura más baja posible y los resultados son extrapolados al cero absoluto. En principio y de acuerdo a la argumentación anterior, es posible disponer de toda la información necesaria para la

determinación de la entropía de un sólido a cualquier temperatura para la cual se conozca su capacidad calorífica a presión constante. Los valores de entropía se expresan por lo general en  $\left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol.Kelvin}} \right]$ , y los **estados tipos** se refieren a la presión de  $1 \text{ atm}$  y la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Existe una masa importante de datos experimentales y modelos teóricos, que posibilitan las capacidades caloríficas y los valores de entropías asociados, todo lo cual será debidamente tratado cuando corresponda y en relación con alguna aplicación interesante.

Como lo hemos señalado en el texto, la entropía surge con el segundo principio de la termodinámica, sin embargo existen otras dos funciones que se definen utilizando esta función y que en una serie de aplicaciones son más convenientes. Una de ellas, es la función de trabajo, definida como:  $A = E - TS$  y esta es una función de estado cuya diferencial es exacta. De igual forma, E y S son propiedades que dependen de la cantidad de sustancia que se considere, en consecuencia la función de trabajo A, también será una propiedad extensiva. Es inmediato escribir:  $(A_2 - A_1) = (E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1)$ , en el caso de un proceso isotérmico. En el caso de procesos reversibles, escribimos la identidad:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S = \Delta E - T\left(\frac{Q_{rev}}{T}\right) = \Delta E - Q_{rev} = (Q_{rev} - W_{rev}) - Q_{rev}, \text{ y por lo tanto:}$$

$$[46] \quad \Delta A = -W_{rev} \rightarrow W_{rev} = -\Delta A$$

de donde se observa directamente, que en un proceso isotérmico reversible el máximo trabajo que puede ser realizado es simplemente a costa de una disminución de la función de trabajo. Es necesario enfatizar, en este punto de la discusión que en cualquier proceso dado, isotérmico o de otro tipo existirá un cambio en la función de trabajo, A, sin embargo

solo en un proceso isotérmico reversible el cambio es una medida del trabajo máximo utilizable. Finalmente, es indispensable darse cuenta que en cualquier proceso reversible isotérmico, las magnitudes asociadas a calor y trabajo pasan a ser definidas y por lo tanto su valor final dependerá exclusivamente de sus valores en los estados terminales. La segunda función en la cual participa, adicionalmente la entropía es la función de energía libre de Gibbs, la cual se define de acuerdo a la expresión:  $F = H - TS = E + PV - TS = A + PV$ , donde la variación macroscópica de la energía libre es:  $\Delta F = \Delta A + P\Delta V$ , expresión válida para transformaciones isobáricas. Sí adicionalmente, el cambio es reversible e isotérmico, podemos escribir la identidad:

$$[49] \quad \Delta F_{P,T} = -W_{rev} + P\Delta V \rightarrow -\Delta F_{P,T} = W_{rev} - P\Delta V$$

Vemos de la identidad anterior, que la variación de energía libre en un proceso reversible, isobárico e isotérmico es, representa el trabajo neto y ciertamente éste se verifica a expensas de la disminución de la energía libre. Vemos, de igual forma que esta función de estado es una medida del máximo trabajo útil, susceptible de ser obtenido del proceso en estudio. De las identidades anteriores, tenemos:  $A = E - TS \rightarrow dA = dE - TdS - SdT$  y por lo tanto:  $dA = (-PdV + TdS) - TdS - SdT = -PdV - SdT$ . De estas identidades obtenemos:

$$[50.1] \quad \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$$

$$[50.2] \quad \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

y siguiendo, la misma estrategia de trabajo, para la energía libre podemos escribir:

$$F = H - TS = dH - TdS - SdT = d(E + PV) - TdS - SdT = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

, y por lo tanto:  $dF = dE + PdV + VdP - (dE + PdV) - SdT = VdP - SdT$ , expresión

válida para una etapa infinitesimal en un proceso reversible que esté asociado solo a trabajo de expansión. De esta forma, para un proceso reversible caracterizado, exclusivamente por trabajo de expansión, escribimos las identidades:

$$[51.1] \quad \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V$$

$$[51.2] \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = -S$$

Los resultados anteriores, son aplicables solo a sistemas cerrados, en los cuales se conserve la masa total debe ser una constante. Estos sistemas pueden ser homogéneos o no heterogéneos y pueden estar presentes en estado sólido, líquido o gas, pero la masa total debe ser invariante. Existe una infinidad de situaciones interesantes, en las cuales el sistema puede exhibir varias fases y no obstante que la masa del conjunto sea constante, pueden producirse cambios entre las diversas fases. En estas condiciones, las ecuaciones anteriores se deben aplicar al sistema en su conjunto, pero nunca a las diversas fases individualmente. De igual forma, sabemos que las ecuaciones son válidas cuando el trabajo ejecutado es **exclusivamente de expansión**, y que el sistema este siempre en equilibrio con la presión externa (presión constante). De las identidades anteriores es posible obtener la ecuación de Gibbs-Helmholtz, la cual tiene una gran aplicabilidad en procesos químicos.

Tenemos:  $F = H - TS = H + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_P$ , en consecuencia se obtiene directamente la

identidad:

$$[52.1] \left[ \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

Existen otras formas que se utilizan para la ecuación de estos autores, y que se refieren a las variaciones de energías libres, de contenidos caloríficos, etc, asociados a procesos apreciables en magnitud. El proceso puede ser físico o químico, y la única restricción es que se trate de un **sistema cerrado**, de masa constante y en equilibrio con la presión externa. De esta forma, para la transformación a presión constante  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ , es inmediato obtener la identidad:

$$[52.2] \left[ \frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

La expresión anterior representa la variación de la magnitud  $\Delta F/T$  con la temperatura en un proceso isobárico. Es interesante recalcar que estas ecuaciones de Gibbs-Helmholtz son válidas para cualquier variación en un sistema cerrado, con independencia que los procesos se verifiquen reversiblemente o irreversiblemente. Esto, es real por cuanto los valores de las variaciones  $\Delta F$  y  $\Delta H$ , dependen exclusivamente de los estados terminales (inicial y final). Resulta, evidente indicar que los estados terminales del proceso deben necesariamente estar en equilibrio, ya que solamente bajo estas circunstancias las funciones termodinámicas involucradas podrán tener valor definidos.

Finalmente, resulta conveniente utilizar la función de energía libre de Gibbs, para referirnos a procesos espontáneos y no espontáneos, en el sentido en el cual la reacción química ha sido escrita, digamos de reactantes a productos. Por convención, las



transformaciones serán espontáneas cuando se satisface la condición:  $\Delta F_{P,T} < 0$  y, por lo tanto serán no espontáneos en caso contrario :  $\Delta F_{P,T} > 0$ .

Como es sabido existe un total de ocho variables;  $P, V, T, E, H, S, A, F$ , pudiéndose obtener un número elevadísimo de primeras derivadas relacionándolas. P.M.Bridgman (1914), ideó un sistema que posibilita la deducción de una expresión para cualquiera de estas primeras derivadas, en función de **tres magnitudes que, en principio son obtenibles**

**directamente del experimento:**  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  y  $C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ . El procedimiento

consiste en escribir:  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{(\partial x)_z}{(\partial y)_z}$ , donde  $x, y, z$ , representan cualquiera de estas

variables. Existe un total de 56 relaciones distintas, sin embargo como:  $(\partial x)_z = -(\partial z)_x$ , el número de relaciones se reduce exactamente a la mitad, es decir a 28 relaciones independientes. Por razones de completitud, entregamos en el Apéndice 1, el conjunto de relaciones independientes de gran utilidad para nuestros estudios futuros.

Un concepto importante es el de magnitud molar parcial, y en particular el de energía libre molar parcial, el cual es ampliamente utilizado. Recordemos que hasta este punto de la discusión, hemos focalizado nuestra atención en **sistemas cerrados**, es decir con masa constante. Así la variación de cualquier propiedad termodinámica corresponderá a un cambio en el estado del sistema y a no a la adición o separación de materia. Cuando se estudian sistemas de más de un constituyente (ejemplo, en disoluciones y en sistemas heterogéneos de dos o más fases) será necesario introducir el concepto de **sistemas abiertos**, para los cuales son posibles cambios en la composición y en la masa. Notables

son al respecto los trabajos de G.N.Lewis (1907), en los cuales se introdujo el concepto general de propiedades molares parciales.

Para ilustrar este concepto, consideremos una propiedad extensiva, digamos  $G$  (volumen, energía libre, entropía, entalpía, etc.), tal que se cumpla:

$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ , donde:

$$[53] \quad \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, N - n_i}$$

En la expresión anterior, el subíndice  $(N - n_i)$  indica el conjunto de moles de todos los constituyentes con excepción del  $i$ -ésimo. Estos gradientes de la propiedad con respecto del número de moles de cada uno de los constituyentes individualmente, manteniendo fijas las otras variables, se conoce como propiedad molar parcial para el constituyente en estudio. De esta forma a presión y temperatura constantes, la variación infinitesimal de la propiedad se escribe de la forma que se indica:

$$[54] \quad dG_{P, T} = \sum_i \bar{G}_i dn_i$$

Una expresión de mayor generalidad que la anterior es de la forma que se indica:

$$dG_{P, T} = \sum_i d(\bar{G}_i n_i) = \sum_i \bar{G}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{G}_i, \text{ y en consecuencia, para sistemas de}$$

composición definida, a presión y temperatura dadas se cumple la identidad:

$$[55] \quad \sum_i n_i d\bar{G}_i = 0$$

expresión debida a Gibbs-Duhem, y deducida pioneramente por J.W.Gibbs(1875) y con posterioridad, pero independientemente por P.Duhem (1886).

Desde un punto de vista físico, la propiedad molar parcial,, corresponde al incremento de la propiedad G del sistema, resultante de la adición a temperatura y presión constantes, de 1 mol, de dicha sustancia a una cantidad tan significativa del sistema, que la composición de éste permanece virtualmente constante. De igual forma, podemos indicar que esta propiedad molar parcial es una propiedad intensiva, en consecuencia su valor no dependerá de la cantidad de sustancia que constituya al sistema, sino que solamente de su composición a la temperatura y presión dadas. A continuación, focalizaremos nuestro estudio a la energía molar parcial,  $\bar{F}_i$  para el constituyente i-ésimo. De acuerdo a J.W.Gibbs, esta magnitud es una suerte de potencial químico molar o simplemente

potencial químico, simbolizado por  $\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P,T,N-n_i}$ . De las relaciones de Bridgman,

ver Apéndice 1, es inmediato concluir la identidad que se indica: De esta forma, se deduce que para un sistema abierto se cumple:

$$[56] \quad dF_{P,T} = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

De igual forma, cuando la propiedad molar parcial es  $\bar{F}_i$  (energía libre molar parcial), entonces para un sistema de composición definida a temperaturas y presión dadas,

se cumple:  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ , que corresponde a una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem, aplicable a sistemas de composición definida a presión y temperaturas constantes.

Observemos cuidadosamente la introducción del concepto de equilibrio en sistemas heterogéneos: Para un sistema cerrado, esta condición es  $dF_{p,T} = 0$ , sin embargo es posible que un sistema de varias fases sea cerrado, no obstante que una o más fases constituyentes pueda ser abierta, es decir que el intercambio de materia entre ellas sea posible. En esta situación, la variación de energía libre de cada fase (sistema abierto) para una variación pequeña a temperatura y presión constantes está dada por la identidad:

$$dF_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i, \text{ y para el sistema como un todo (sistema cerrado), entonces } dF_{p,T}$$

corresponderá a la suma de las variaciones en cada una de las fases. Sí el conjunto del sistema está en equilibrio, a una temperatura y presión dadas, entonces  $dF_{p,T} = 0$ , y por lo tanto:  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ , y esta expresión es la base de la regla de las fases que consideraremos

en las secciones de aplicaciones. Existen otras expresiones de utilidad para lo que dice relación con este potencial químico; algunas de estas identidades son las que se indican a continuación:

$$[57.1] \quad \mu_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,N-n_i}$$

Es interesante observar que no es posible hablar de energías molares parciales, por cuanto las derivadas parciales consideran entropía, volumen y el número de moles del constituyente en estudio y no así las variables de presión, temperatura y composición del constituyente, en este caso el  $i$ -ésimo como constantes. Por razones de completitud,

señalamos que la energía molar parcial será  $\bar{E}_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{P,T,N-n_i}$  y no es el potencial químico. Otras expresiones de utilidad para el potencial químico son las que se indican:

$$[57.2] \quad \mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,N-n_i} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,N-n_i} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E,V,N-n_i}$$

Algunas identidades de importancia práctica dicen relación con la variación del potencial químico con la temperatura y la presión. Para una sustancia pura, es directo demostrar:

$$[58.1] \quad \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,N} = -\bar{S}_i$$

De igual forma, la variación del potencial químico con la temperatura, a presión y composición constante para cualquier constituyente de una disolución gaseosa, líquida o sólida está dada por:

$$[58.2] \quad \left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P,N} = \bar{V}_i$$

Finalmente, el efecto con la presión en el caso de una sustancia pura es:

$$[58.3] \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \bar{V}_i$$

Todo lo anterior constituye la base mínima necesaria para avanzar en la comprensión y racionalización de modelos y datos experimentales en áreas general de interés a la Físico-Química. En el módulo unificado que se presentara a continuación, se hará una discusión formal en físico-química de disoluciones (esencialmente en solución acuosa), electroquímica, cinética química y aspectos relevantes de la físico-química de superficies. Estos temas serán abordados con rigurosidad y en forma interactiva, evitando al máximo la forma tradicional en la presentación modular. Invitamos al lector de estos escritos a una discusión formal, analítica y no memorística de los grandes Pilares de la Físico-Química y sus aplicaciones en Ciencias Básicas, Ciencias de la Ingeniería e Ingeniería.

**Apéndice 1 (Relaciones de Bridgman)**

$$\begin{aligned}
 (\partial T)_p &= -(\partial P)_T = 1 \\
 (\partial V)_p &= (\partial P)_V = (\partial V/\partial T)_p \\
 (\partial S)_p &= -(\partial P)_S = C_p/T \\
 (\partial E)_p &= -(\partial P)_E = C_p - P(\partial V/\partial T)_p \\
 (\partial H)_p &= -(\partial P)_H = C_p \\
 (\partial F)_p &= -(\partial P)_F = -S \\
 (\partial A)_p &= -(\partial P)_A = -S - P(\partial V/\partial T)_p \\
 (\partial V)_T &= -(\partial T)_V = -(\partial V/\partial P)_T \\
 (\partial S)_T &= -(\partial T)_S = (\partial V/\partial T)_p \\
 (\partial E)_T &= -(\partial T)_E = T(\partial V/\partial T)_p + P(\partial V/\partial P)_T \\
 (\partial H)_T &= -(\partial T)_H = -V + T(\partial V/\partial T)_p \\
 (\partial F)_T &= -(\partial T)_F = -V \\
 (\partial A)_T &= -(\partial T)_A = P(\partial V/\partial P)_T \\
 (\partial S)_V &= -(\partial V)_S = \left[ C_p (\partial V/\partial T)_p / T \right] + (\partial V/\partial T)_p^2 \\
 (\partial E_V = -(\partial V))_E &= C_p (\partial V/\partial P)_T + T(\partial V/\partial T)_p^2 \\
 (\partial H)_V &= -(\partial V)_H = C_p (\partial V/\partial P)_T + T(\partial V/\partial T)_p^2 - V(\partial V/\partial T)_p \\
 (\partial F)_V &= -(\partial V)_F = -V(\partial V/\partial T)_p - S(\partial V/\partial P)_T \\
 (\partial A)_V &= -(\partial V)_A = -S(\partial V/\partial P)_T \\
 (\partial E)_S &= -(\partial S)_E = \left[ PC_p (\partial V/\partial T)_p / T \right] + P(\partial V/\partial T)_p^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\partial H)_S &= -(\partial S)_H = -\left(\frac{VC_P}{T}\right) \\
(\partial F)_S &= -(\partial S)_F = -\left(\frac{VC_P}{T}\right) + S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
(\partial A)_S &= -(\partial S)_A = \left[\frac{PC_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{T}\right] + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
(\partial H)_E &= -(\partial E)_H = -V\left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] - P\left[C_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\right] \\
(\partial F)_E &= -(\partial E)_F = -V\left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] + S\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] \\
(\partial A)_E &= -(\partial E)_A = P\left[C_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\right] \\
(\partial F)_H &= -(\partial H)_F = -V(C_P + S) + TS\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
(\partial A)_H &= -(\partial H)_A = -\left[S + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\
(\partial A)_F &= -(\partial F)_A = -S\left[V + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P
\end{aligned}$$



## REFERENCIAS

1.-)Físico-Química. Segunda Edición.

Gilbert Castellan. Addison-Wesley Longman, S.A, 1987

2.-)Físico-Química. Cuarta Edición.

Ira.N.Levine. McGraw Hill, INC, 1996

3.-)Matemáticas Aplicadas para Ingenieros y Físicos

Louis Pipes

McGraw Hill Book, INC, 1963

4.-)Química

Raymond hang

McGraw Hill, INC, 1998

5.-)Mathematica Physica

Eugene Butkov

Addison Wesley Publishing Co, 1968

6.-)Methods of Theoretical Physics. Parts 1 and 2

P.M.Morse, H.Fesbaach

McGraw Hill Book, INC, 1953

7.-)Física Clásica y Moderna

W.E.Gettys, F.J.Kellerm, M.J.Skove

McGraw Hill, Book, INC, 1992

8.-)Física Cuántica. Volúmenes 1 y 2.

Eudema, S.A, Madrid, 1991

## II.- Segundo Módulo. Hacia un Enfoque Dinámico de la Físico-

### Química:

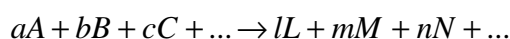
#### (2.1) Palabras preliminares:

En base del conjunto de Principios y modelos introducidos en el Capítulo Introductorio, intentaremos invitar al lector a recorrer un camino dinámico, en un continuo del conocimiento y de la experiencia acumulada, en una diversidad de áreas temáticas propias de la Físico-Química.

Para estos efectos, haremos uso de la función de energía libre de Gibbs, y su variación infinitesimal, la cual bajo condiciones de operación; presión y temperatura constante es:  $dF_{P,T} = \sum_i d(n_i d\mu_i) = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$ . Un caso de gran importancia, es el que dice relación con sistemas de composición definida, en condiciones de presión y temperatura constantes para los cuales se satisface:  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$  (Relaciones de Gibbs-Duhem, las cuales constituyen el pilar de sustento de la regla de las fases.

Es muy ilustrativo asociar la función de energía libre de Gibbs, al concepto de “**itinerario químico**”, y puesto que se trata de una función termodinámica, entonces su variación entre dos o más puntos de la hipersuperficie termodinámica será independiente de la trayectoria que siga el sistema entre estos puntos terminales.

Sea la reacción química genérica:



donde, para los reactivos se han utilizados letras mayúsculas y minúsculas para los coeficientes estequiométricos. Dado que la energía libre, es independiente del mecanismo de la reacción (trayectoria química), entonces a presión y temperatura y para un sistema de composición definida, resulta conveniente introducir formalmente la convención termodinámica de espontaneidad y no-espontaneidad asociada a las reacciones químicas.

Es corriente, en la literatura, hablar de reacción espontánea cuando se satisface:  $\Delta F_{P,T} < 0$ , y en caso contrario los procesos serán no espontáneos en el sentido en el cual está escrita la reacción química. Se entiende, para todo efecto práctico que, la reacción química procede de izquierda (reactantes) a derecha (productos), todo lo cual ocurre a una cierta velocidad de reacción y con un rendimiento dado.

Así para un sistema cerrado, la variación de energía libre  $\Delta F_{P,T}$  debe ser entendida

$$\text{como: } \Delta F_{P,T} = \left\{ \sum_i n_i \mu_i \right\}_{\text{Pr oductos}} - \left\{ \sum_i n_i \mu_i \right\}_{\text{Reac tan tes}}$$

es decir:

$$[1] \quad \Delta F_{P,T} = \{l\mu_L + m\mu_M + n\mu_N + \dots\} - \{a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C + \dots\}$$

Lo anterior nos sugiere, en esta altura de la discusión, la necesidad de introducir el concepto de potencial químico, asociado a cada uno de los constituyentes del sistema.

Podemos adelantar algunos resultados de relevancia, como los que se indican a continuación: para sólidos y líquidos, escribimos:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ , en cambio para gases, la presión efectiva es expresada por medio del concepto de fugacidad ( $f_i$ ), es decir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i.$$

Observemos que  $\mu_i^0$  es el potencial químico de la especie i-ésima cuando su actividad o fugacidad es unitaria. En función de estas definiciones, podemos escribir la variación global de energía libre, correspondiente a la ec [1], de la forma que se indica:

$$[2] \quad \Delta F_{P,T} = \Delta F_{P,T}^0 + RT \ln(JK)_{real}, \text{ donde: } (JK)_{real} = \frac{\Gamma_L^l \Gamma_M^m \Gamma_N^n \dots}{\Gamma_A^a \Gamma_B^b \Gamma_C^c \dots}$$

donde:  $\Gamma = a, f$ , dependiendo de la fase, en estudio. Avancemos en el análisis y racionalización de sistemas generales, digamos heterogéneos para los cuales introduciremos el **concepto de equilibrio**. Sí, el sistema es cerrado, la variación global de energía libre, en las condiciones de operación elegidas previamente, es idénticamente nula.

De igual forma, es posible que, para sistemas constituidos por varias fases, éste sea cerrado, no obstante que una o más de las fases constituyentes sea abierta, es decir que exista intercambio de materia entre éstas. En estas situaciones, la variación de cada una de las fases (sistema abierto) para un cambio pequeño a temperatura y presión dadas, es tal que se satisface la condición:  $\Delta F_{P,T} = 0$  (cumpliéndose simultáneamente el conjunto de relaciones de Gibbs-Duhem)

Cuando se alcanza, el estado de equilibrio químico, se cumple la condición:

$$[3] \quad \Delta F_{P,T}^0 + RT \ln(JK)_{equilibrio} = 0 \rightarrow (JK)_{equilibrio} = \exp\left[-\frac{\Delta F_{P,T}^0}{RT}\right] = \left(\frac{\Gamma_L^l \Gamma_M^m \Gamma_N^n \dots}{\Gamma_A^a \Gamma_B^b \Gamma_C^c \dots}\right)_{eq}$$

donde, el producto  $(JK)_{eq}$  (eq=equilibrio), es constante a una temperatura dada.

Combinando las ecs [2] y [3], obtenemos la identidad:

$$[4] \quad \Delta F_{P,T} = -RT \ln(JK)_{\text{equilibrio}} + RT \ln(JK)_{\text{real}} = RT \ln \left\{ \frac{(JK)_{\text{real}}}{(JK)_{\text{equilibrio}}} \right\}$$

El significado físico de las identidades anteriores es interesante de ser examinado con detalle. El concepto de “itinerario químico” usando la función de energía libre de Gibbs, ha sido formalmente introducido y de igual forma, sabemos que la variación global de esta función es independiente del mecanismo de reacción (en las condiciones de operación especificadas de presión y temperatura). El potencial químico de cada uno de los constituyentes del sistema ha sido introducido por medio de una expresión analítica, todo lo cual nos permitirá avanzar formalmente en la descripción del estado de equilibrio químico. En función de estos conceptos formales, se derivaron, utilizando un álgebra mínima, expresiones generales para la variación de energía libre de la reacción química, en términos de cuocientes de cantidades del tipo,  $\frac{(JK)_{\text{real}}}{(JK)_{\text{equilibrio}}}$ , en equilibrio y fuera del equilibrio.

A la luz de los enunciados anteriores, es inmediato concluir que los procesos son espontáneos cuando:  $(JK)_{\text{real}} < (JK)_{\text{equilibrio}}$ , y en caso contrario no lo son. Con relación a la reacción química genérica:  $aA + bB + cC + \dots \rightarrow lL + mM + nN + \dots$ , resulta impostergable la introducción de algunas ideas con relación a las velocidades de reacción que acompañan al proceso químico. Resulta difícil otorgar a una reacción química valor agregado, sí no disponemos de criterios para lo que dice relación con la “trayectoria química o mecanismo de reacción” y la velocidad con la cual se verifica. Para satisfacer estos objetivos, el conocimiento acumulado, nos sugiere el aceptar la existencia de sustancias activas y otras, inactivas, de modo de progresar en la discusión de las velocidades de reacción y sus implicancias, tanto a nivel básico como aplicado.

Por razones de simplicidad, sin que esto signifique pérdida de generalidad, consideraremos reacciones homogéneas en fase gaseosa. Para estos efectos, supongamos la existencia de una mezcla de gases confinados en un recipiente térmico: En condiciones dadas de operación (presión y temperatura constantes), existirán colisiones (choques) entre las partículas de gas y con las paredes del recipiente térmico que contiene la mezcla.

Estos choques, pueden ser racionalizados como elásticos y no elásticos. Como resultado de estas colisiones, las partículas se dividen en forma natural, para un tiempo dado, en sub-conjuntos de de partículas componentes, con energías igual, menor o superior al promedio ( $\bar{E} = \frac{3}{2}KT$ ). Esperamos, por lo tanto, distribuciones de partículas que satisfagan en el tiempo esta condición, la cual marcará la diferencia, en nuestra primera aproximación a una discusión formal con relación a las velocidades de reacción.

En una primera aproximación y con relación a las velocidades de reacción, podemos hablar de partículas activas y no activas: (a) Activas son aquellas partículas, cuyas variaciones de concentraciones en el tiempo juegan un rol importante en la determinación de las velocidades de reacción, y (b) No Activas, serán aquellas que no determinan de modo significativo alguno las velocidades de reacción. De igual forma, las partículas con mayor probabilidad de ser activas, son aquellas con energías promedios tales que, con una alta probabilidad participan en choques efectivos. Estas colisiones son precisamente las que nos interesa examinar, en esta área de las velocidades de reacción.

El curso de la discusión nos invita a considerar, en un tiempo dado, aquellas partículas con energías a lo sumo igual o superior a la energía efectiva promedio, que ciertamente corresponderán a un sub-conjunto del total de partículas del colectivo.

Examinemos una situación, en extremo simple pero de gran valor cualitativo, que corresponda a una reacción en estado gaseoso, del tipo:  $A + B \rightarrow C + D$ . El supuesto más simple consiste en aceptar que la reacción se verifica en fase gaseosa y en una sola etapa, es decir, se mezclan los reactantes y después de un intervalo de tiempo dado aparecen productos en proporciones características de la reacción en cuestión. En estas condiciones, y sí, adicionalmente suponemos exclusivamente la ocurrencia de “choques elásticos”, entonces, de los fundamentos mismos de la teoría cinética de los gases, es posible demostrar, en una primera aproximación, que el número efectivo de choques efectivos por unidad de tiempo y de volumen es de la forma:

$$[5] \quad (N_{ef}/Vt) = [A][B]\sigma_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \exp\left[ -\frac{\Delta E}{RT} \right]$$

De la expresión anterior, que corresponde a la teoría de choques (teoría de colisiones), obtenemos que, en principio, el número efectivo de choques entre las partículas de los gases (A) y (B) es directamente proporcional al producto de las concentraciones, a la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa

reducida de la especie AB, es decir:  $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ . El factor exponencial de la ec[5],

es decir,  $\exp\left[ -\frac{\Delta E}{RT} \right]$ , puede ser interpretado como una suerte de factor de modulación

(atenuación), apreciándose en forma directa la dependencia del número efectivo de choques por unidad de volumen y de tiempo, en la energía de activación  $\Delta E$  y en la temperatura.

El parámetro  $\sigma_{AB}$  corresponde al promedio aritmético de la suma de los radios de A y de B [en la derivación de la expresión anterior para el cociente  $(N_{ef}/Vt)$ , se ha supuesto que, los choques sean elásticos y que las densidades de cargas de A y de B son esféricas]

Esta energía de activación resulta indispensable conocerla íntimamente si se desea hacer ingeniería de estos procesos. Esto significa que en el caso de reacciones complejas, existe más de una etapa – con intermediarios de vida media corta – y ciertamente, la(s) etapa(s) lentas determinarán la velocidad global de la reacción.

En el caso de reacciones lentas, una forma de acelerar la reacción química es el utilizar **catalizadores**, sistemas moleculares complejos, cuyo rol es, muy probablemente, el de modificar el mecanismo de reacción. En el otro extremo, nos encontramos con reacciones excesivamente rápidas, y para estos efectos se utilizan sustancias capaces de retardar la(s) reacción(es); **inhibidores**. La teoría de colisiones tiene un valor cualitativo importante, por cuanto nos permite, en una primera aproximación identificar algunos de los factores más probables, capaces de determinar las velocidades de reacción. Una situación interesante dice relación con la llamada ley de acción de las masas, cuyos fundamentos son los que se indican a continuación:

Sea, la reacción química, de orden dos, en un mecanismo simple – una sola etapa – que se verifica a presión y temperatura constantes;  $A + B \rightarrow C + D$ . Si permitimos que la reacción transcurra, en condiciones de operación dadas y se observa que esta alcanza un estado de equilibrio químico, entonces los procesos reversibles asociados son descritos genéricamente por el conjunto de reacciones:  $A + B \leftrightarrow C + D$ . En este esquema la reacción se realiza en ambos sentidos y simultáneamente, de modo que todo cambio que se produce en una dirección dada, se revierte exactamente, en el mismo tiempo y lugar, en el



proceso inverso. En estas condiciones diremos que se ha alcanzado un estado real de equilibrio químico. En este estado, las concentraciones de las especies en equilibrio tienden asintóticamente a un valor dado, en el eje de las abscisas (tiempo), todo lo cual es característico de la reacción en cuestión.

La constatación que se ha obtenido un estado de equilibrio real, se hace experimentalmente llevando a cabo las reacciones químicas de izquierda a derecha y de derecha a izquierda. Un ejemplo notable, lo constituye la adición de una concentración analítica de ácido acético en el agua suficiente como para completar un litro de solución.

Así, en la reacción directa mezclamos ácido acético con agua, en cambio en la reacción inversa mezclamos la sal de acetato de Sodio con ácido clorhídrico en el agua suficiente como para formar un litro de solución. En ambos casos se logra un estado de equilibrio prácticamente instantáneo en algunos microsegundos ( $1\mu s = 10^{-6} \text{ seg}$ ).

Experimentalmente, se observa que una vez alcanzado el estado de equilibrio químico, se satisface la relación:  $[Ac^{-1}]_{eq} + [HAc]_{eq} = C_0$ , donde,  $C_0$  representa la concentración analítica inicial. El subíndice “eq” indica que las concentraciones del ión acetato y de ácido acético no ionizado en solución, se refieren al estado de equilibrio químico (El balance de masas para el ión acetato, incluye las concentraciones en equilibrio de las dos especies en las cuales se encuentra como unidad fundamental)

Retomando la reacción de orden dos, en fase gaseosa y aceptando que la reacción global es de orden uno con respecto de A y de B, y que se verifica en una sola etapa, podemos hablar de velocidades de la reacción directa e inversa. Para estos efectos, escribimos: (a)reacción directa:  $r_{+1} = k_{+1}[A][B]$  y (b)reacción inversa:  $r_{-1} = k_{-1}[C][D]$ , de modo que cuando se alcanza el estado de equilibrio, se satisface la identidad:

$$r_{+1} = r_{-1} \rightarrow k_{+1}[A][B] = k_{-1}[C][D] \rightarrow K = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \text{ es decir a temperatura y presión}$$

constante, este cociente es un escalar y se conoce como constante de equilibrio (**Principio de Acción de las Masas**) Para soluciones diluidas, el experimento nos indica que las actividades se confunden con las concentraciones molares, esto por cuanto los coeficientes de actividad que, relacionan las actividades (concentraciones efectivas) con las concentraciones molares ( $C$ ), tienden a la unidad, es decir:  $a_i \rightarrow C_i$  ( $\gamma_i \rightarrow 1$ )

Siguiendo este Principio y para el caso de soluciones diluidas se satisface:

$$(JK)_{eq} \rightarrow K = \exp\left[-\frac{\Delta F_{P,T}}{RT}\right], \text{ lo cual es equivalente a: } \ln K \approx -\frac{\Delta F_{P,T}^0}{RT} = \ln \frac{k_{+1}}{k_{-1}}, \text{ es}$$

$$\text{decir: } \ln k_{+1} - \ln k_{-1} \approx -\frac{E_{+1}}{RT} - \left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right) \rightarrow \ln k \approx -\frac{E}{RT} + \ln \alpha \rightarrow k \approx \alpha \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \text{ donde}$$

$\alpha$ , es el factor de frecuencia y  $E$  se identifica con la energía de activación. Esta es la conocida ecuación de Arrhenius, la cual posee un valor cualitativo innegable ( Se advierte al lector que la restricción en su utilización es directa, es decir, la reacción debe ser homogénea y simple)

En lo que dice relación con procesos químicos, aparecen naturalmente dos tipos generales de preguntas; tales como: ¿Hasta donde puede ocurrir una reacción química dada o cuando se alcanza su estado de equilibrio? , y ¿Con qué velocidad es posible acercarse a un estado próximo al de equilibrio?. Las respuestas a este tipo de interrogantes no son directas ni mucho menos triviales, y a la fecha no existe un modelo cuantitativo unificado lo suficientemente general como para responder a este tipo de preguntas. Muy probablemente esta es la razón por la cual en la mayoría de los enfoques docentes, la termodinámica y la cinética química se tratan como Capítulo separados.

La termodinámica puede predecir una conversión favorable en condiciones dadas de temperatura y de presión, pero no dispone de las herramientas necesarias como anticipar juicio alguno, con relación a las velocidades de las reacciones químicas. De esta forma, el encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales las reacciones termodinámicamente posibles transcurran a una velocidad importante al proceso en estudio, es sin lugar a dudas una de las grandes interrogantes que aguarda una respuesta y la discusión sigue abierta.

Las velocidades de las reacciones químicas están determinadas por diversos factores, tales como: condiciones de flujo, los límites de las interfases y la presencia de sustancias extrañas, en adición a variables tales como presión, temperatura y composición relativa de los reactantes. A falta de un modelo físico general y consistente, es preciso recurrir al experimento y de esta forma buscar por medio de métodos semi-empíricos, leyes cinéticas que nos permitan bajo determinadas condiciones de operación hacer predicciones, que resulten de alguna utilidad en procesos, de interés tanto académico como industrial.

Desde un punto de vista técnico, algunos de los objetivos de la cinética química son los que se indican a continuación: (a) Establecer el mecanismo de reacción, (b) Obtención de datos experimentales, (c) Correlación de los datos experimentales, utilizando para estos efectos ecuaciones diferenciales u otros medios de modelamiento, (d) Diseño de los reactores apropiados y (e) Especificación de las condiciones de operación, métodos de control y aparatos industriales.

El técnico que trabaja en esta área tiene como objetivo principal el diseño de los procedimientos y aparatos con el propósito de llevar a cabo las reacciones industrialmente, en ocasiones procediendo a modificar el diseño de los aparatos existentes o creando otros nuevos. De igual forma, el conocimiento del mecanismo de reacción es imprescindible, por

cuanto nos conduce a una ley cinética, la cual nos permite, en principio, la correlación de los datos experimentales y su posterior extrapolación fuera del rango del experimento.

En esta misma línea de argumentación, indiquemos que los datos cinéticos pueden ser obtenidos en instrumentos discontinuos (los reactantes se cargan de una sola vez en un reactor de agitación y se procede a realizar las mediciones experimentales a medida que transcurre la reacción) o en aparatos de flujo continuo (los reactantes ingresan en forma continua y con caudales conocidos a través de un tubo largo y estrecho, o bien atraviesan uno o más reactores con agitación, procediéndose a realizar las mediciones experimentales, una vez que se alcanza el estado estacionario) El reactor tubular de flujo puede ser del tipo diferencial, tanto corto que en éste sólo se efectúe una conversión pequeña, pero medible, que nos posibilite el cálculo directo de la velocidad instantánea; o del tipo integral, en este caso, existiendo una conversión relativamente grande.

En general, es conveniente expresar los datos cinéticos por medio de una ecuación matemática, todo lo cual posibilita una simplificación de los cálculos técnicos. Una forma de uso común es suponer un mecanismo para la reacción y, sobre la base de ciertos supuestos esencialmente referidos al **estado estacionario** y a la velocidad y intermediarios que participarían en cada una de las etapas, derivar una ecuación matemática y en esta estudiar la reproducibilidad de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. De existir un ajuste adecuado, es probable que el mecanismo propuesto sea correcto y en caso contrario, para grandes desviaciones es preciso replantearse el mecanismo de reacción hasta que, eventualmente lleguemos a una expresión razonable y aplicable incluso fuera del rango de las variables utilizado en su obtención (extrapolaciones de datos) En sistemas muy complejos o cuando la masa de datos experimentales es marcadamente insuficiente es conveniente recurrir a diversos tipos de representación de estos mismos.

El objetivo final de este ejercicio intelectual es el **diseño del proceso**, el cual no debe confundirse con el diseño mecánico (relacionado con aspectos de instalación, tales como espesor de las paredes del reactor, disposición de las tuberías, aislantes, estructuras y cimentación), sino que está directamente relacionado con a lo menos cinco temas relevantes que enunciamos a continuación: (a)Preparación del esquema de flujo, (b)Balances de calor y de materia, (c)Estudio de los servicios necesarios (agua, vapor,etc), (d)Representación esquemática del tamaño y constitución interna de los reactores y del resto del equipo necesario y (e)Estimación del costo de instalación. Por diversas razones, resulta conveniente el clasificar las reacciones, de acuerdo a criterios tales como: (a)mecanismos, (b)molecularidad, (c)orden de reacción, (d)condiciones de operación, (e)fases que participan, (f)tipos de aparatos, etc.

De acuerdo al mecanismo de reacción: irreversibles, reversibles, simultáneas y consecutivas; de acuerdo a la molecularidad: unimoleculares, bimoleculares; de acuerdo al orden de reacción: orden entero y orden fraccionario o cero; de acuerdo a las condiciones de operación: isotérmicas a volumen constante, isotérmicas a presión constante y no adiabáticas y no isotérmicas (programadas y termoreguladas); de acuerdo a las fases: homogéneas y heterogéneas (controladas por la difusión y por la resistencia química).

Es importante distinguir entre reacciones catalizadas y no catalizadas; de acuerdo a los tipos de aparatos: reactor relleno de partículas sólidas, inertes o catalíticas(lecho fijo, lecho móvil y lecho fluidificado[fase densa o diluida]) y finalmente, existen tipos generales de reacciones como las que se indican: en sistemas: discontinuos, fluyente y semidiscontinuo o semifluyente.

La clasificación anterior es solo en una primer aproximación y no son excluyentes entre sí, sin embargo desde un punto de vista técnico las diferencias fundamentales existen

entre reacciones homogéneas y heterogéneas, y entre las discontinuas y las de sistema fluyente; éstos tipos de reacciones son los que influyen con mayor peso en la elección de los aparatos y condiciones de operación así como en los métodos de diseño.

Introduzcamos algunos elementos básicos con relación al concepto de velocidad de reacción, lo cual nos permitirá una mejor comprensión de los diversos temas a ser tratados, tanto en este módulo central de integración de contenidos fundamentales como en el módulo final de aplicaciones diversas a sistemas complejos.

La **velocidad de una reacción química**, se expresa por medio de la variación de las concentraciones de las sustancias activas en el tiempo. Así para una reacción simple del tipo:  $A \rightarrow P$ , podemos escribir la ley cinética:

$$[6] \quad r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}, \text{ expresión que } \mathbf{corresponde} \text{ a la velocidad de desaparición de A, lo}$$

cual explica el signo negativo de la expresión anterior. Adicionalmente, podemos escribir:  $n = n_0 - x$ , es decir, la diferencia entre el número inicial de moles ( $t = t_0$ ) y la cantidad de éstos que se ha transformado en producto  $P$ , en un tiempo dado “ $t$ ”. De esta forma, “ $n$ ” corresponde al número de moles de A, después de un tiempo ( $\Delta t = t - t_0$ )

Para ciertos tipos de reacciones, es posible escribir expresiones tipo, en las cuales se supone que es posible separar los efectos debidos a los números de moles,  $n_i : i = A, B, C, \dots$  de los de otras variables.

$$[7] \quad r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = k f(n_A, n_B, \dots)$$

donde “ $k$ ” corresponde a la velocidad específica de reacción (coeficiente de velocidad o constante de velocidad). Este coeficiente es independiente de las masas de las sustancias

que participan de la reacción, sin embargo depende de todas las restantes variables que juegan un rol importante en la velocidad de reacción.

El problema surge cuando se trata de sustancias cuyo comportamiento se aleja de la **idealidad** y en estos casos, este coeficiente depende de las concentraciones. En estas situaciones es conveniente reemplazar las concentraciones por las actividades (concentraciones efectivas), y escribir expresiones genéricas del tipo:

$$[8] \quad r = k f(a_A, a_B, \dots)$$

Existen otras situaciones de gran interés en las cuales participan iones, y la experiencia aconseja en estas situaciones introducir un nuevo parámetro, digamos  $\beta$  (éste último, función de las concentraciones), el cual asegure la constancia de la velocidad específica de reacción. Este parámetro  $\beta$  ha sido interpretado como el recíproco del coeficiente de actividad de un complejo intermedio. En estas condiciones, escribimos la identidad:

$$[9] \quad r = k\beta f(a_A, a_B, \dots)$$

El origen y naturaleza de esta función “f” se establece por medio de la ley de acción de las masas, en el caso de reacciones muy simples. Es aconsejable indicar que cuando una reacción es la resultante de diversos procesos físicos o químicos, es posible que se requiere de más de un parámetro y en una gran cantidad de situaciones, la experiencia indica que no

es posible independizar estos parámetros de las concentraciones o de las magnitudes relacionadas.

A esta altura de la discusión resulta importante, introducir algunas ideas con relación a las **actividades** (concentraciones efectivas). Para efectos ilustrativos, focalizaremos nuestra atención al caso de reacciones en solución acuosa, y como veremos en el desarrollo de este módulo central, los métodos matemáticos utilizados para combinar las relaciones de concentraciones en equilibrio y los balances de masas son exactamente los mismos, con independencia de los valores de las constantes de equilibrio  $(JK)_{eq}$ . La introducción de los coeficientes de actividad sólo produce cambios en los valores de las constantes de equilibrio de concentraciones, cuando se producen variaciones de la fuerza iónica de la solución.

Para cálculos simplificados, es posible despreciar estas correcciones y podemos suponer, en una primera aproximación que los valores de las constantes de equilibrio son “**independientes de la fuerza iónica**”, ésta última definida por la identidad:

$$[10] \quad \mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

identidad, en la cual  $z_i$  y  $C_i$  corresponden a los estados de oxidación y concentración molar de la especie iónica  $i$ -ésima. Para cálculos más precisos, es indispensable introducir las actividades de las especies presentes en solución. Así, la experiencia indica que en soluciones diluidas, los coeficientes de actividad  $(\gamma_i)$  dependen exclusivamente de la fuerza iónica de la solución y de los estados de oxidación de las especies iónicas presentes en la solución, en cambio en soluciones concentradas, estos coeficientes dependen de la



naturaleza de los iones en la solución y, en consecuencia la utilización de identidades simples para su estimación no es factible. Predicciones teóricas de los coeficientes de actividad para fuerzas iónicas menores que 0,1 M son bastante precisas, y sí adicionalmente solo participan iones monovalentes, estos coeficientes de actividad pueden ser estimados, en base de los valores de fuerza iónica, con un error del orden un 3 %. El uso de parámetros ajustables, con valores precisos para cada uno de estos iones, puede disminuir el error aproximadamente a un 1 %.

En el caso de iones polivalentes (con estados de oxidación superiores a  $\pm 1$ ), es posible obtener buenos resultados en lo relacionado con las concentraciones efectivas de las especies cargadas en solución, sí se dispone de un conjunto completo de constantes de equilibrio para las especies presentes en la solución. Para valores mayores de fuerzas iónicas ( $\mu > 0,1M$ ), los coeficientes de actividades de los diversos iones, varían en forma importante, en un rango amplio, por lo tanto; se recomienda utilizar valores experimentales para los coeficientes de actividad medios ( $\gamma_{\pm}$ ). Estos últimos se encuentran tabulados para una amplia variedad de electrolitos, sin embargo, el coeficiente de actividad de un ión en una mezcla de electrolitos puede resultar ser bastante distinto del coeficiente de actividad medio, en un electrolito puro.

Una situación de gran complejidad aparece para fuerzas iónicas mayores a 1 M, que corresponden a situaciones en las cuales los errores asociados a la estimación de los coeficientes de actividad, son sorprendentemente grandes (del mismo orden de magnitud de los coeficientes de actividad) En estas situaciones es razonable, suponer que los valores de las constantes de equilibrio expresadas en términos de concentraciones (por lo general, estimadas en soluciones 1 a 4 molar en  $NaClO_4$ , de estar disponibles) son independientes

de la fuerza iónica (resultados obtenidos, empleando esta aproximación muestran un error que no excede un factor de dos, si todos los equilibrios, incluyendo la formación de pares iónicos son considerados explícitamente).

En el caso de soluciones con iones presentes, la interacción entre las partículas del soluto se extienden sobre distancias mayores, cuando se comparan con soluciones que contienen moléculas neutras. El resultado es que aparecen **desviaciones de la idealidad** (en el cual se supone que las partículas se comportan independientemente entre sí), lo cual ocurre a concentraciones que son definitivamente menores en soluciones iónicas que, en el caso de soluciones en las cuales intervienen moléculas neutras. También es útil argumentar que las interacciones de largo alcance de los iones en solución, no dependen de la naturaleza de los éstos, sino que más bien de sus estados de oxidación. Debye y Huckel (Modelo simple de D-H), publicaron sus resultados y estos permiten estimar los coeficientes de actividad iónicos en soluciones diluidas.

Los supuestos básicos son los siguientes: (a) iones: cargas puntuales efectivas, y (b) solvente: medio continuo, caracterizado por una constante dieléctrica ( $\epsilon$ ). Se han efectuado una serie de mediciones, para una diversidad de solventes a diversas temperaturas, y se encuentra que la ecuación límite de Debye-Huckel (D-H), es solo aplicable a soluciones diluidas. Vemos que las fuerzas de largo alcance (esencialmente electrostáticas) incluidas en esta teoría, dan cuenta de las atracciones y repulsiones entre partículas cargadas y en consecuencia en soluciones diluidas, es de esperar que la actividad de un ion sea menor que su concentración. Para soluciones concentradas, los coeficientes de actividad, varían pasando por un mínimo y después incrementan sus valores, como producto de las fuerzas repulsivas entre iones de igual cargas, y si adicionalmente se

considera su hidratación con moléculas de agua (primera y segunda esferas de coordinación), estos iones pueden adquirir un tamaño efectivo relativamente significativo.

De igual forma, cuando las concentraciones, alcanzan el punto en el cual prácticamente todas las moléculas de agua, se coordinan en la primera esfera de coordinación del ion, entonces el coeficiente de actividad puede alcanzar valores enormes; a modo de ejemplo, en una solución que contiene 20 moles de *LiBr* por Kg de agua (20 molal), se sabe que el coeficiente de actividad de la sal es del orden de 485, el cual es notable. En soluciones concentradas, los cationes y aniones en solución no pueden ser considerados como cargas puntuales y la evidencia experimental nos indica que iones de cargas opuestas se asocian entre sí, dando origen a **pares iónicos**. Estos últimos a su vez, pueden atraer a otros agregados iónicos de mayor envergadura y complejidad (esta asociación tiende a balancear las fuerzas repulsivas). El resultado es que en soluciones concentradas, los coeficientes de actividad de un ion dado, dependen de la concentración y naturaleza de todos y cada uno de los iones restantes. Para el caso de soluciones con iones polivalentes (situaciones en las cuales, la formación de pares iónicos es extensiva), muchos investigadores en esta área de la físico-química suponen algunas representaciones, en base a modelos, con el objetivo de calcular los coeficientes de actividad y de esta forma estimar la constante de equilibrio en los casos de asociaciones iónicas. Por medio de este procedimiento se intenta describir las desviaciones de la idealidad, observadas experimentalmente.

En lo que dice relación con modelos teóricos para la estimación de los coeficientes de actividad: en soluciones acuosas diluidas la fracción molar es raramente utilizada como unidad de concentración, y por lo general se utilizan molaridades o molalidades. Este, no es un punto menor en nuestro análisis, y de esta forma, en el caso de los análisis

volumétricos de la química analítica, se utiliza generalmente la escala de molaridades (moles de soluto por litro de solución), por cuanto las soluciones se preparan disolviendo una cantidad dada de sólido en agua, y diluyendo hasta disponer de 1 litro de solución.

En cambio en mediciones termodinámicas, se utiliza mayormente la molalidad (número de moles de soluto por 1 Kg de solvente), por cuanto al ser un cociente de masas, éste es independiente de la temperatura y de la densidad de la solución.

En el caso de soluciones diluidas, las diferencias entre molaridades y molalidades es muy pequeña cuando se comparan con los errores experimentales que se cometen en el proceso de medición de las constantes de equilibrio o en la estimación de los coeficientes de actividad. De esta forma, los valores de constantes de equilibrio y coeficientes de actividades, usados en las escalas de unidades de molaridades y molalidades, pueden ser utilizados indistintamente (los errores son del orden de un 2 %, en cambio los errores en las estimaciones de los coeficientes de actividad del orden o superiores a un 15 %, son bastante frecuentes).

En el caso de la ley límite de D-H, cuyos supuestos básicos consisten en aceptar que los iones se comportan como cargas puntuales efectivas en un medio continuo caracterizado por una constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), se obtiene de las leyes de la electrostática y de los principios de la termodinámica, una expresión lo suficientemente simple y válida en el caso para los coeficientes de actividad medios, en el caso de soluciones diluidas, del tipo:

$$[11] \quad -\log \gamma_{\pm} = A |z_+| |z_-| \sqrt{\mu}, \text{ donde: } A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

para, el solvente agua:  $A = +0,509$  a  $25^{\circ}C$  (El valor de la constante dieléctrica para agua es 78,54, lo cual nos conduce a:  $A = +0,5085$ , sin embargo, valores más recientes para esta constante dieléctrica, sugieren el utilizar:  $\epsilon = 78,30$  y  $A = 0,5115$ . Todos estos valores han sido expresados en la escala de molalidades, por cuanto en la escala de molaridades el valor es ligeramente distinto:  $A = 0,5092$ .

Una comparación de los valores predichos con la expresión anterior, y los datos experimentales, nos indica que la ley límite de D-H es obedecida para valores de fuerzas iónicas menores a  $10^{-3} M$ , y por lo tanto para concentraciones mayores, los coeficientes de actividad predichos con este modelo, resultan ser menores que, los obtenidos experimentalmente.

Disponemos de una expresión ligeramente más general que la de la ley límite, y que se basa en los supuestos de cargas puntuales efectivas y de un medio continuo, sin embargo se le han incorporado términos adicionales. Esta es la expresión extendida de Debye-Huckel y en el caso de un electrolito binario, el coeficiente de actividad medio, puede ser estimado de acuerdo a la expresión:

$$[12] \quad -\log \gamma_{\pm} = A|z_+||z_-| \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} \right), \text{ donde "a" es un parámetro ajustable, expresado en}$$

Ángstrom, el cual es homologado al tamaño efectivo del ión hidratado. De igual forma, B es una función de la temperatura absoluta y de la constante dieléctrica del solvente,  $B = 50,3(\epsilon T)^{-1/2}$  (para, agua:  $B = +0,328$  a  $25^{\circ}C$ ). El autor, J.Kielland [Journal of the American Chemical Society, **59**, 1675(1937)] publicó los valores de este parámetro ajustable "a" para alrededor de 130 iones, con cargas 1,2,3,4 y 5.

Para temperaturas distintas a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y solventes distintos de agua, los valores de las magnitudes  $A$  y  $B$ , deben necesariamente ser re-calculados, en cambio los valores del parámetro “a” no varían significativamente y se pueden utilizar sin mayores problemas.

Guntelberg, suponiendo para el parámetro “a” el valor 3,0, y en el solvente agua, obtuvo la expresión que se indica:

$$[13] \quad -\log \gamma_{\pm} = A|z_+||z_-| \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right)$$

La experiencia nos indica que los valores de los coeficientes de actividad medios, para una gran cantidad de electrolitos predichos por la expresión anterior, resultan ser excesivamente pequeños, y en consecuencia la aproximación  $(Ba) \approx (0,328)(3) \approx 1$ , es pobre sugiriéndose el emplear la expresión extendida, ver la ec[12], debida a D-H.

Los cálculos realizados indican que aumentos en los valores del parámetro ajustable “a” tienden a incrementar los valores de los coeficientes de actividad. Al respecto, Guggenheim en una serie de trabajos, encuentra que sí ajustamos el valor de este parámetro;  $a = 3,00$ , entonces es posible obtener ajustes (entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo) de mejor calidad agregando un término lineal adicional, escribiendo para el coeficiente de actividad medio la identidad:

$$[14] \quad -\log \gamma_{\pm} = A|z_+||z_-| \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \mu} \right) - b\mu$$

Habiendo examinado una diversidad de electrolitos, el autor Davies propuso la siguiente identidad para estimar los coeficientes ( $\gamma_{\pm}$ )

$$[15] \quad -\log \gamma_{\pm} = A|z_+||z_-| \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,20\mu \right)$$

Para las especies,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $NaClO_4$  y  $KCl$ , una comparación de los valores predichos por las aproximaciones de Guntelberg y Davies nos indica, que los valores predichos por la ec[13] de Gultenberg son demasiado pequeños en cambio los obtenidos con la ecuación de Davies, proporcionan estimaciones bastante más satisfactorias(a fuerzas iónicas del orden de 0, 1 M, el error es menor que un 3 % en cambio a fuerzas iónicas del orden de 0, 5 M el error llega a un 8 %)

En el caso de concentraciones superiores a 0,1 M los ajustes utilizando las ecuaciones de Debye-Huckel (D-H) o de Guggenheim, producen errores importantes y la experiencia indica que una forma optimizar el ajuste de los datos es por la vía de la inclusión de una serie de parámetros ajustables. Otra ecuación debida a Guggenheim es la que se indica a continuación:

$$[16] \quad \log \gamma_{\pm} = -A|z_+||z_-| \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right) + b\mu + c\mu^2 + d\mu^3 + \dots$$

Resulta directo argumentar que mientras mayor sea el número de parámetros a ser ajustados de los datos experimentales, mejor será el modelo utilizado para estos propósitos.

Por esta razón, una cantidad importante de investigadores han preferido tabular los resultados experimentales directamente para fuerzas iónicas superiores al valor 0,1 M. En el caso de **moléculas neutras**, para concentraciones menores que 0,1 M, los coeficientes de actividad asociados se consideran como unitarios en los cálculos de concentraciones en equilibrio. Para moléculas neutras con concentraciones menores que 0,5 M y en soluciones de fuerzas iónicas hasta 5 M, se cumple la identidad:

$$[17] \quad \log \gamma_0 = k\mu$$

y, por lo tanto, los coeficientes de actividad de moléculas neutras son generalmente mayores que la unidad. El coeficiente de salinidad " $k$ " es del orden de 0,1 para moléculas pequeñas, pero es bastante mayor para super-moléculas, tales como: azúcares y proteínas.

Pocas moléculas neutras, tales como el ácido cianhídrico,  $H\text{CN}$  presentan un valor de este coeficiente " $k$ " negativo, y en consecuencia un coeficiente de actividad, " $\gamma_0$ ", menor que la unidad.

Para la reacción genérica:  $aA + bB + \dots \rightarrow lL + mM + \dots$ , la constante de equilibrio en términos de las concentraciones molares es:

$$[18] \quad K = \frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

es directo de los datos experimentales observar que los valores de la constante  $K$  varía solo ligeramente con distintos valores para las concentraciones analíticas iniciales  $C_0$ , en los casos de soluciones diluidas. De igual forma, los valores de estas constantes de equilibrio en términos de concentraciones dependen de la temperatura, pero no así de la presión atmosférica en algún rango detectable. De igual forma, sí las concentraciones son iguales o



menores a  $10^{-3} M$ , se observa que variaciones en las concentraciones analíticas, producen errores en la determinación de los valores de estas constantes del orden de  $\pm 5\%$ , lo cual es aceptable en este tipo de cálculos en equilibrio. Para el caso de soluciones más concentradas, es preciso introducir las constantes de equilibrio expresadas en términos de las actividades y/o fugacidades de las especies presentes en solución. En estos términos, la identidad anterior se expresa de la forma siguiente:

$$[19] \quad (JK)_{eq} = \frac{\{L\}^l \{M\}^m \dots}{\{A\}^a \{B\}^b \dots}$$

Es importante señalar que los valores de estas constantes de equilibrio expresadas en términos de actividades, se obtienen extrapolando los valores de las constantes de equilibrio expresadas en términos de concentraciones a concentración cero (dilución infinita)

Algunas consideraciones simples con relación a las actividades (concentraciones efectivas) son las que se indican a continuación:

(a) Iones y moléculas en solución diluida: La actividad es aproximadamente igual a la concentración molar (molaridad)

(b) Solvente en una solución diluida: La actividad corresponde a la fracción molar del solvente y por lo tanto es aproximadamente igual a la unidad.

(c) Sólidos puros y líquidos en equilibrio con la solución: La actividad es exactamente igual a la unidad.

(d)Gases en equilibrio con la solución: La actividad se puede expresar como la presión parcial del gas, en atmósferas. En el caso de reacciones para gases, la actividad no es precisamente igual a la presión parcial, no obstante las correcciones no ideales son por lo general pequeñas.

(e)Mezclas de líquidos: La actividad de un componente dado es aproximadamente igual a su fracción molar.

## (2.2) Equilibrios en disoluciones acuosas:

En esta sección nos abocaremos con cierto detalle y formalidad al estudio de equilibrios simples y complejos en disoluciones acuosas. El solvente agua, puede ser considerado como un medio continuo caracterizado por un valor característico de su constante dieléctrica:  $\epsilon = 78,54(78,30)$ , y el valor entre paréntesis es el resultante de mediciones más recientes. Con relación del solvente agua, éste podemos visualizarlo en una aproximación razonable, como constituido por un conjunto de moléculas de agua, que interactúan entre sí por medio de puentes de Hidrógeno. Esta aseveración es posible elaborarla con mayor precisión, para lo cual procedamos a considerar una molécula aislada en fase gaseosa: la estructura asociada es conocida y corresponde a una molécula angular plana, y en el modelo de L.Pauling(LP), se entiende que los enlaces Oxígeno-Hidrógeno son del tipo  $\sigma(sp^3 - 1s)$  y, por lo tanto los dos pares de electrones que no participan del enlace exhiben una alta probabilidad de encontrarse en orbitales moleculares no enlazantes  $\sigma_n(sp^3)$ . Desde un punto de vista de la distribución de las cargas electrónicas, vemos que la densidad de cargas negativa ( $\delta_-$ ) se concentra sobre el núcleo de Oxígeno y las

densidades de cargas positivas sobre los núcleos de Hidrógeno, ( $\delta_+$ ), y dado que el sistema es neutro, entonces se satisface la identidad:  $\delta_-(O) + 2\delta_+(H) = 0$ . Es directo, en consecuencia observar que las moléculas se distribuyen espacialmente en forma tal que se favorezcan interacciones en tres dimensiones del espacio físico de la forma:  $\leftrightarrow \delta_+ \leftrightarrow \delta_- \leftrightarrow \delta_+ \leftrightarrow$ , cadena en la cual participan en los extremos núcleos de Hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua distintas. Podemos esperar ordenamientos espaciales de esta forma, de dimensión infinita, asegurando nuestra aseveración inicial, que nos permita considerar el solvente como un medio continuo. Adicionalmente, los enlaces Oxígeno-Hidrógeno son covalentes polares, dadas las diferencias de electronegatividades existentes entre los núcleos enlazados, y de igual forma cada uno de los pares de electrones no compartidos sobre Oxígeno presenta un momento dipolar eléctrico intrínseco, pequeño pero distinto de cero, todo lo cual, asegura que el solvente sea intrínsecamente polar.

El solvente experimenta una auto-ionización, la cual en equilibrio se expresa indicando las especies en mayor proporción, es decir:  $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ , y en términos de actividades la constante de equilibrio es:  $(JK)_{eq} = \{H_3O^+\} \{OH^-\}$ , y en términos de concentraciones molares, es costumbre escribir:  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ , conocida como el “producto iónico del agua”. En el caso de soluciones muy concentradas o sí otro solvente, digamos alcohol, es agregado, entonces la actividad del agua debe ser remplazada por su fracción molar, lo cual nos conduce a un valor menor que la unidad. Se desprende de este tipo de situaciones que en una mezcla de agua y alcohol, las concentraciones de los iones; hidronio ( $H_3O^+$ ) y hidroxilos ( $OH^-$ ), serán menores que sus valores en agua pura en las mismas condiciones de operación. A esta altura de la discusión, y por razones de

completitud, señalamos que, además del ión hidronio, existen en agua, las especies,  $H_5O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$  y  $H_9O_4^+$  en proporciones bastantes menores que la correspondiente al ión hidronio, lo cual explica la ausencia de estas especies de los cálculos de equilibrio en solución acuosa. Señalamos en la sección anterior (2.1), que las constantes de equilibrio se obtienen formalmente de la relación:  $(JK)_{eq} = \exp\left[-\frac{\Delta F_{P,T}^0}{RT}\right]$ , lo cual indica que estos valores dependen exclusivamente de la temperatura y no así de la presión o de la composición del sistema. Sabemos con precisión que no es posible determinar los valores absolutos para las energías libres estándares de sustancias individuales; solo es posible obtener, valores para las variaciones  $\Delta F_{P,T}^0$  que acompañan a las reacciones químicas. No obstante, lo señalado anteriormente, es factible obtener un conjunto relativamente coherente y consistente de valores de  $F_{P,T}^0$  para las sustancias, fijando arbitrariamente un patrón de referencia correspondiente a elementos puros, a los cuales se les asignará el valor cero para sus energías libres estándares. Sí, fijamos arbitrariamente, la energía libre estándar de formación asociada al ión hidronio, con un valor igual a cero, entonces podremos asignar valores a las energías libres de formación de todos los demás iones en solución acuosa.

“Las energías libres estándares de todas las sustancias, se definen como las energías libres estándares que acompañan a las reacciones de formación de estas, a partir de sus elementos o de iones del tipo hidronio “; lo cual nos conduce al criterio:  $F_{P,T}^0 = \Delta F_{P,T}^0$  (formación)

Resulta, necesario enfatizar que las energías libres son importantes, no solo por cuanto nos entregan una manera condensada para tabular datos en el equilibrio, sino que también por cuanto nos posibilitan el desarrollo de cálculos teóricos de las energías libres estándares de formación, capacidad calorífica y una masa importante de datos espectroscópicos.

Adicionalmente y para situaciones en las cuales estos datos no están disponibles, existe una cantidad importante de relaciones empíricas que pueden ser utilizadas para estimar los valores de energías libres. Resulta, por lo tanto, posible predecir la viabilidad de ocurrencia o de no ocurrencia de una reacción química y determinar un valor aproximado para la constante de equilibrio de una o más reacciones (aún en aquellos casos, para los cuales no existan datos experimentales) Observamos de esta discusión, que la energía libre nos suministra una poderosa herramienta para examinar en detalle el equilibrio real, toda vez que cuando éste es alcanzado, esta situación corresponde a un mínimo global de energía a lo largo de una coordenada de reacción apropiada. Un método de importancia para la determinación de constantes de equilibrio, corresponde al derivado de los métodos de la electroquímica y en particular, en el estudio de las celdas reversibles. Al respecto, es siempre posible determinar los cambios de energía libre estándar para una reacción química en forma directa, siempre y cuando esta reacción pueda ser realizada en una celda electroquímica. Para efectos ilustrativos, en esta discusión podemos adelantar que las reacciones que interesan son aquellas en las cuales existen variaciones en los estados de oxidación entre reactantes y productos. Los estados de oxidación los entendemos como aquellos que se obtienen cuando se acepta que el enlace está polarizado completamente (100 %), lo cual origina cationes y aniones. De esta forma, la variación de energía libre puede ser expresada por medio de la relación conocida:

$$[20] \quad \Delta F = -n\mathfrak{F}E$$

donde,  $n$  es el número de electrones que se transfieren en la reacción,  $\mathfrak{S} = 96.500 \text{ Cb}$  (carga de un mol de electrones) y  $E$  es la fem (fuerza electromotriz) de la celda. De esta forma, vemos que la expresión, ec[2] de sección (2.1), que se satisface la relación general:

$$[21] \quad E = E^0 - (2,3026) \left( \frac{RT}{n\mathfrak{S}} \right) \log(JK)_{real} = E^0 - \frac{0,05915}{n} \log(JK)_{real}$$

expresión, válida a  $25^\circ\text{C}$ . Cuando se alcanza un estado de equilibrio real, se cumple:

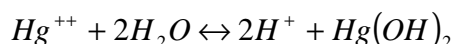
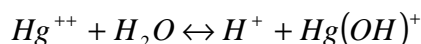
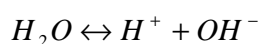
$E = 0 \rightarrow \log(JK)_{eq} = 16,9nE^0$ , expresión que nos permite el cálculo de las constantes de equilibrio para reacciones de óxido-reducción (redox). Es importante, observar que a menos que se alcance un estado de equilibrio real, el valor de la fem obtenido no tendrá relación precisa con el valor de la energía libre que acompaña a la reacción. El tema que ocupa a la electroquímica y aplicaciones a sistemas, será estudiado con detalle en secciones venideras de este módulo central y en particular, en el Capítulo de Aplicaciones.

En el caso de las reacciones ácido-base (en las cuales no se producen variaciones en los estados de oxidación de las sustancias participantes), los cálculos de concentraciones en equilibrio pueden adquirir diversos niveles de complejidad, todo lo cual depende de la naturaleza del problema y de las condiciones de operación. Así, cálculos con un error de  $\pm 5\%$  son considerados, para todo efecto como de alta precisión. Existe, una serie de relaciones que se deben establecer si se desea, llevar a cabo estimaciones de concentraciones en equilibrio. Algunas de estas relaciones son las que se indican a continuación:

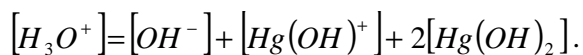
**\*Balances de masas:** Se refieren al número de átomos de una especie dada que permanece constante durante el transcurso de las reacciones químicas ordinarias.

**\*Condición protónica:** Involucra a lo menos uno de los iones del solvente (hidronio o hidroxilo) Existen a lo menos cuatro métodos de obtener esta condición; (a)balance de masas para hidronio, (b)balance de masas para hidroxilo, (c)balance protónico o (d)balance de cargas. Ejm: solución de  $HCl$  de concentración  $C$  en agua. En este caso, el ión hidronio proviene de dos fuentes, de la ionización completa del ácido clorhídrico y de la auto-ionización del agua, es decir:  $[H_3O^+] = C + [OH^-]$ , de igual forma, al disponer de una solución que contiene  $C$  moles por litro de solución de  $NaOH$ , entonces, un balance de masas para ion hidroxilo nos conduce a la relación:  $[OH^-] = C + [H_3O^+]$ .

Las ideas anteriores, pueden ser generalizadas y supongamos que disponemos de una solución que contiene iones,  $Hg^{++}$ , en solución acuosa. La información experimental nos indica que las siguientes reacciones ácido-base ocurren en solución (por simplicidad, omitiremos la hidratación de los iones hidrógeno en la solución acuosa).



Un balance de masas para los protones en solución, se puede realizar siguiendo los siguientes argumentos: En la primera reacción: por cada hidroxilo se forma un protón, resultante de la reacción de auto-ionización del solvente. En la segunda reacción: por cada ión  $Hg(OH)^+$  se forma un protón, proveniente de la reacción del ión Mercúrico con agua y finalmente de la última reacción; por cada ión  $Hg(OH)_2$  se forman dos protones, de la reacción de ión Mercúrico con dos moles de agua. De lo anterior, se deduce que la condición protónica debe ser de la forma siguiente:



En situaciones en las cuales participan sales de ácidos o bases débiles, es deseable obtener la condición protónica, considerando la transferencia de protones entre distintas especies en solución: Consideremos para estos efectos, una solución de  $NaCN$  en solución acuosa. En primer lugar, la sal en solución se ioniza, los iones cianuros se combinan con los iones hidronio, resultantes de la auto-ionización del solvente. Las especies presentes son las que se indican a continuación:  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $OH^-$  y  $HCN$ . Este conjunto de especies, puede ser clasificada en dos categorías, con respecto del nivel cero (reactivos iniciales): (a) especies con exceso de protones:  $H_3O^+$  y  $HCN$  y con déficit de protones,  $OH^-$ , con lo cual escribimos directamente la relación:  $[H_3O^+] + [HCN] = [OH^-]$

**\*Balances de cargas:** Este se basa en el Principio de electroneutralidad de las soluciones, y en consecuencia se puede escribir de la forma que se indica:  $\sum_{i(\text{positivas})} Z_i^2 C_i = \sum_{i(\text{negativas})} Z_i^2 C_i$ , y

establece que el número de cargas positivas por unidad de volumen debe ser exactamente igual al número de cargas negativas por unidad de volumen. Este balance no representa una nueva relación independiente, sin embargo al ser combinado con los balances de masas da origen a la condición protónica.

En el caso de sistemas complicados, se requerirá de una álgebra considerable para reducir el balance de cargas a la condición protónica, existiendo una mayor certeza de obtener una relación correcta, cuando se combinan el balance de cargas con los balances de masas para obtener la condición protónica.

**\*Balance electrónico:** Esta es una relación que se utiliza en reacciones de óxido-reducción y establece una relación entre las concentraciones de las especies oxidadas (agente



reductor; aumenta su estado de oxidación) y reducidas (agente oxidante; disminuye su estado de oxidación).

### (2.3) Constantes diversas de equilibrios:

Situaciones diversas son las que aparecen en química analítica, así por ejemplo uno de los casos más simples tiene que ver con las constantes de equilibrio asociadas a ácidos y bases débiles en solución acuosa.

#### (2.3.1) **Acido débil del tipo HA** (de concentración analítica C) en solución acuosa.

Los equilibrios relevantes son de la forma:

-ionización parcial del ácido:  $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ , donde:  $K_a [HA] = [H_3O^+][A^-]$

-auto-ionización del solvente:  $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ , donde:  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

-balance de masas para la base conjugada:  $[HA] + [A^-] = C$

-balance de cargas:  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

obtenemos:  $x = \frac{K_w}{x} + \frac{CK_a}{K_a + x}$ , donde:  $x = [H_3O^+]$

#### (2.3.2) **Base débil del tipo B** (de concentración analítica C) en solución acuosa.

-ionización parcial de la base:  $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ , donde:  $K_b [B] = [BH^+][OH^-]$

-auto-ionización del solvente:  $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ , donde:  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

-balance de masas para la base:  $[B] + [BH^+] = C$

-balance de cargas:  $x + [BH^+] = [OH^-]$

obtenemos:  $x + \frac{CK_b x}{K_w + xK_b} = \frac{K_w}{x}$ , donde:  $x = [H_3O^+]$

### (2.3.3) Producto de solubilidad:

Hacia 1899, Nernst demostró que el equilibrio entre una sal iónica sólida y su solución en agua, está gobernado por la expresión del producto de solubilidad. Considere la sal  $AgCl(s)$ , la cual se disuelve solo ligeramente en agua, y produce principalmente los iones  $Ag^+$  y  $Cl^-$ . En situaciones de esta naturaleza, escribimos la reacción en equilibrio químico en la forma estándar, es decir:  $AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$  y la constante del producto de solubilidad es simplemente:  $K_{so} = \{Ag^+\}\{Cl^-\}$ . Recordemos que la expresión del producto de solubilidad solo es aplicable al caso de soluciones saturadas.

### (2.3.4) Ácidos polipróticos:

Una situación interesante es la que dice relación con el ácido sulfúrico en solución acuosa. La experiencia indica que, éste es un ácido fuerte y, adicionalmente que las especies presentes en solución son las siguientes:  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , por lo tanto, es evidente que:  $[H_2SO_4] \approx 0$ , y los equilibrios a ser establecidos son los siguientes:

-primera ionización:  $H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$ , donde:  $K_{a_1} \rightarrow \infty$

-segunda ionización:  $HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$ , donde:  $K_{a_2} [HSO_4^-] = [H_3O^+][SO_4^{2-}]$

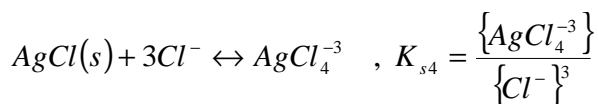
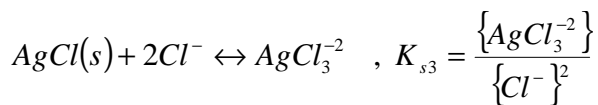
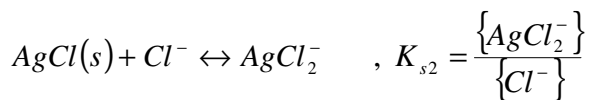
-balance de masas para el ión sulfato:  $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = C$

-balance de cargas:  $[H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$

y, después de cierta álgebra obtenemos:  $x = \frac{K_w}{x} + \frac{C(x + 2K_{a_2})}{(x + K_{a_2})}$ , donde:  $x = [H_3O^+]$

### (2.3.5) Formación de complejos a partir de sólidos:

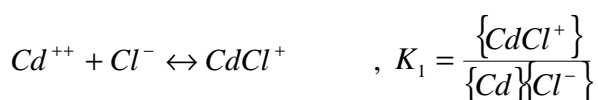
Esta situación aparece, toda vez que un metal forma una sal poco soluble como también una serie de complejos con un anión dado. Así por ejemplo, en presencia de un exceso no disuelto de Cloruro de Plata, los siguientes equilibrios pueden producirse:

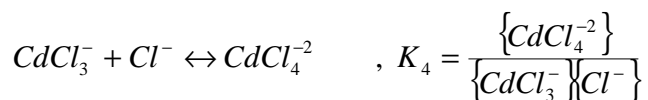
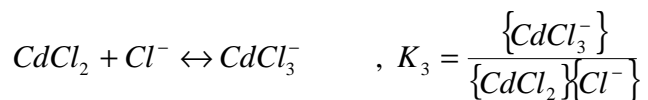
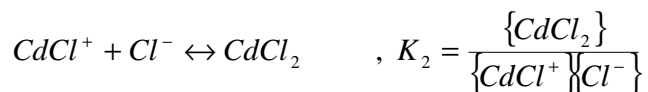


Es interesante observar que en la segunda reacción, la especie  $AgCl(ac)$  se refiere a la presencia de moléculas de Cloruro de Plata distintas a la de la sal sólida y/o a los iones disueltos.

### (2.3.6) Formación de complejos:

En el caso de la formación de los complejos clorados de Cadmio, las especies  $CdCl^+$ ,  $CdCl_2$ ,  $CdCl_3^-$  y  $CdCl_4^{-2}$ , se pueden racionalizar en base de los equilibrios:





de las identidades anteriores, es posible definir las constantes de formación de iones complejos totales, de acuerdo a la notación:  $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i$ . En situaciones muy especiales, se introduce el concepto de constante de equilibrio de inestabilidad, como el valor recíproco de la constante de formación total para el ión central con su máximo número de coordinación. En el ejemplo anterior, este corresponde al complejo tetraédrico de Cadmio(II), y por lo tanto, escribimos:  $K_{inest} = \frac{1}{\beta_4}$ . Resulta evidente que esta constante

de inestabilidad solo puede ser utilizada por si sola, en el evento que las concentraciones de todas las otras especies Cloradas de Cadmio fuesen despreciables, cuestión que raramente ocurriría.

#### (2.4) Valoraciones ácido-base:

La situación más simple, corresponde a la titulación (valoración) de un ácido fuerte, del tipo  $HCl(C_0, V_0)$  con una base fuerte,  $NaOH(C, V)$ , donde  $V$  corresponde al volumen de la base que se va agregando, desde una bureta a la solución del ácido, contenido en un vaso

de precipitado (ácido de concentración y volumen conocido). En estas situaciones disponemos solo de una solución acuosa de ácido fuerte en el vaso y, en consecuencia los balances de masas y de cargas nos conducen para la evaluación del  $pH$  de la solución a la identidad:

$$[22] \quad x = \frac{K_w}{x} + C_0, \quad \text{donde: } x = [H_3O^+]$$

Al abrir la llave de paso de la bureta comienza a gotear base a la solución y en consecuencia la identidad anterior, se reduce a la expresión siguiente:

$$[23] \quad \phi - 1 = \left( \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \right) \left\{ \frac{k_w}{x} - x \right\}, \quad \text{donde: } x = [H_3O^+] \text{ y } \phi = \frac{CV}{C_0 V_0}$$

En la expresión anterior,  $\phi = \frac{CV}{C_0 V_0}$  se conoce como “fracción valorada”, y corresponde al cociente del número de moles de base agregados al número inicial de moles del ácido. Una situación especial ocurre cuando se alcanza el “punto de equivalencia”, en el cual la fracción valorada es unitaria y el valor del  $pH$  de la solución es exactamente igual a siete. En este punto se produce una neutralización total del ácido por la base agregada y la reacción que se verifica es esencialmente la correspondiente al equilibrio de formación de agua pura (exenta de impurezas y de dióxido de Carbono). Un problema práctico aparece a propósito del “error de valoración”, el cual se define de la forma que se indica:

$$[24] \quad Error = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}}$$

El error de titulación aparece en forma natural, como consecuencia que el punto final de la valoración no coincide con el punto de equivalencia. Al respecto, uno de los problemas de mayor envergadura en análisis volumétrico consiste en la determinación del punto de equivalencia en la titulación, es decir el punto en el cual la cantidad estequiométrica exacta del agente titulante es agregada. Experimentalmente, este punto se determina utilizando ya sea por presencia de indicadores ácido-base, aparición de un precipitado o por medio de una medición eléctrica.

De esta forma fluye que el punto de equivalencia corresponde al punto teórico, donde la cantidad exacta del titulante ha sido agregada para producir la neutralización completa, en cambio el punto final de la valoración consiste en la aproximación experimental al punto de equivalencia y dependerá del método que se utilice para su determinación. Por lo tanto, la diferencia entre estos dos puntos; el teórico y el experimental determinará, el error de la valoración ácido-base. Un método muy simple, consiste en la determinación del punto final de la valoración, utilizando un indicador ácido-base, los cuales son sustancias orgánicas las cuales son ácidos o bases, y con la particular interesante que el color de la forma ácida del indicador difiere del correspondiente a la forma básica (alcalina). Adicionalmente, son atractivos por cuanto el cambio de color de la forma ácida a la básica se produce sobre un rango de  $pH = pH_2 - pH_1$ , el cual es característico del indicador que se utilice. Otra forma interesante que puede ser utilizada para la determinación del punto final de la valoración es por medio de la determinación por métodos potenciométricos del  $pH$  de la solución. Mediciones de conductancia de la solución, pueden también ser empleadas para determinar el punto final. Este tema será

tratada con mayor profundidad y claridad a propósito de las reacciones en las cuales se producen variaciones en los estados de oxidación de las sustancias (reacciones redox), propias de la electroquímica.

Es directo, escribir una expresión para el error de valoración, observando que el volumen agregado de la base en el punto de equivalencia es:  $V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$ , donde:

$$[25] \quad Error = \frac{C V_f}{C_0 V_0} - 1 = \phi_f - 1 = \left( \frac{V_f + V_0}{C_0 V_0} \right) \left( \frac{K_w}{x} - x \right)$$

La expresión anterior puede, en principio ser reducida y hacerla independiente del volumen agregado en el punto final. Para estos efectos, resulta directo demostrar que en el caso de la valoración de un ácido fuerte del tipo  $HCl$  con una base fuerte  $NaOH$ , el volumen agregado en el punto final de la valoración es prácticamente igual al volumen en el punto de equivalencia, es decir:  $V_f \approx V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$ , con lo cual podemos escribir la identidad aproximada:

$$[26] \quad Error \approx \left( \frac{C_0 + C}{C_0 C} \right) \left( \frac{K_w}{x_f} - x_f \right), \quad \text{donde: } x_f = [H_3O^+]_f$$

el subíndice, “f” indica que la concentración de ión hidronio, debe ser evaluada en el punto final de la titulación.

Con relación a los indicadores, señalamos que son sustancias orgánicas que cambian de color gradualmente en un rango de  $pH$ . Un indicador es un ácido o base débil cuya forma ácida presenta un color distinto a la de su forma básica. Un ejemplo interesante corresponde al naranja de metilo, el cual experimenta un cambio de color en el rango de

$pH$  comprendido entre 3,1 y 4,5; pasando de rojo a naranja (indicadores ácido-base, diversos son encontrados en la literatura general específica de este módulo)

El equilibrio químico asociado a este indicador ácido-base puede ser representado por medio de la reacción:  $HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$ ,  $K_a = 1,60 \cdot 10^{-4}$ . Este indicador se encuentra corrientemente como una sal de sodio de la forma:  $Na^+ [^-O_3S - \phi - N = N - N(CH_3)_2]$ , donde:  $\phi = C_6H_6$ , representa un anillo bencénico. La estructura anterior, puede ser representada simplemente por:  $Na^+ In^-$ , y la forma básica corresponde al anión;  $In^-$ , y su forma ácida asociada  $HIn$ , corresponde a:  $^-O_3S - \phi - N = N \text{ } ^<H^+_{(CH_3)_2}$ . De esta forma,

obtenemos:  $K_a = \frac{x[In^-]}{[HIn]} = 1,60 \cdot 10^{-4} \rightarrow \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1,60 \cdot 10^{-4}}{x} = 0,25 - 5,00$ , lo cual nos

indica el cociente, entre la forma básica y ácida con referencia al cambio de color en el rango de  $pH$ , que caracteriza al indicador. Es importante, observar que estos indicador son ácidos o bases en sí mismos, en consecuencia afectan la acidez o basicidad de la solución cuando están presentes. Esto no es, sin embargo, una fuente de error importante en las valoraciones de ácidos fuertes con bases fuertes. Para fines ilustrativos consideraremos dos situaciones:

(A) Supongamos que analizamos el problema del  $pH$  para el caso de una solución  $10^{-4}$  M de  $NaOH$  en presencia de una sal de sodio de naranja de metilo  $10^{-5}$  M. Resulta directo

escribir:  $x + 1,10 \cdot 10^{-4} = \frac{K_w}{x} + \frac{1,00 \cdot 10^{-5} K_a}{K_a + x}$ , recordando que los balances de masas son: (a)

$[Na^+] = 1,00 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-5} = 1,10 \cdot 10^{-4}$  y, (b)  $[HIn] + [In^-] = 1,00 \cdot 10^{-5}$ , donde

obtenemos:  $pH = 10,00$ .



(B) Situación en la cual despreciamos, para efectos de cálculo la presencia del indicador en la solución. En este caso, obtenemos una ecuación cuadrática en la concentración de ión hidronio y una solución de la forma general:  $x + 1,00 \cdot 10^{-4} = \frac{K_w}{x} \rightarrow pH = 10,00$ .

Esta comparación nos indica el realismo de la aseveración anterior, en el sentido que la presencia de un indicador ácido-base en la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte no es una fuente importante de error en los cálculos de equilibrio (el error es menor o a lo sumo igual a un 5 %). En la variedad de situaciones interesantes a ser consideradas podemos en pocas líneas, examinar un caso de gran interés que corresponde a la valoración de un ácido débil,  $HA(C_0, V_0)$  con un base fuerte,  $NaOH(C, V)$ . En términos de la fracción

valorada  $\phi = \frac{CV}{C_0V_0}$ , podemos escribir el balance protónico:

$$\phi = \frac{K_a}{K_a + x} + \frac{V + V_0}{C_0V_0} \left( \frac{K_w}{x} - x \right) \text{ y, puesto que: } \frac{K_a}{K_a + x} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \alpha_A, \text{ es}$$

decir corresponde al grado de disociación de la base conjugada del ácido en agua ( $\alpha_{HA} + \alpha_A = 1$ ) En estas condiciones, la curva correspondiente a la valoración de un ácido

débil con una base fuerte se expresa de la forma que se indica:  $\phi = \alpha_A + \frac{V + V_0}{C_0V_0} \left( \frac{K_w}{x} - x \right)$ .

Procedamos a realizar algunos comentarios con relación al error de valoración asociado a la situación en estudio. Para estos efectos, podemos escribir la identidad de los párrafos anteriores de la forma que se indica:

$$\phi = \frac{K_a}{K_a + x} + \frac{V + V_0}{C_0V_0} ([OH^-] - [H^+]) \rightarrow \phi - 1 = \frac{V + V_0}{C_0V_0} ([OH^-] - [H^+]) \left( \frac{K_a + x}{K_a} \right) - \frac{x\phi}{K_a}, \text{ de}$$

esta forma, en el punto final:

$$[27] \quad Error = \frac{V_f + V_0}{C_0 V_0} \left( [OH^-]_f - [H^+]_f \right) \left( \frac{K_a + x_f}{K_a} \right) - \frac{\phi x_f}{K_a}$$

Vimos que el volumen en el punto final:  $V_f \approx V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$  y adicionalmente el valor de la fracción valorada debe ser muy cercano a la unidad, en consecuencia la expresión anterior puede ser escrita de la forma que se indica:

$$[28] \quad Error \approx \frac{C + C_0}{C C_0} \left( \frac{K_w}{x_f} - x_f \right) \left( \frac{K_a + x_f}{K_a} \right) - \frac{x_f}{K_a}$$

La experiencia indica que en una gran cantidad de valoraciones del tipo ácido débil-base fuerte, se cumple:  $x_f$  es pequeño frente a la constante de acidez  $K_a$ , por lo tanto resulta razonable suponer:  $\frac{K_a + x_f}{K_a} \approx 1$  y, por lo tanto:

$$[29] \quad Error \approx \frac{C + C_0}{C C_0} \left( \frac{K_w}{x_f} - x_f \right) - \frac{x_f}{K_a}$$

Sin pretender agotar el tema, consideremos la valoración de un ácido débil,  $HA(C_0, V_0)$  con una base débil,  $B(C, V)$  en solución acuosa. Siguiendo los métodos utilizados a lo largo de este escrito, podemos escribir las siguientes identidades:

$$(a) [A^-] = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{K_a}{K_a + x} \right), \quad (b) [BH^+] = \frac{CV}{V + V_0} \left( \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} \right), \text{ de modo que el balance}$$

protónico adopta la forma siguiente:

$$[30] \quad x + \frac{CV}{V + V_0} \left( \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} \right) = \frac{K_w}{x} + \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{K_a}{K_a + x} \right)$$

Introduzcamos la fracción valorada  $\phi$ , con lo cual la expresión anterior adopta la forma general:

$$[31] \quad \phi \left( \frac{xK_b}{xK_b + K_w} \right) - \left( \frac{K_a}{K_a + x} \right) = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} ([OH^-] - x)$$

Es conveniente, escribir la expresión anterior en términos de la diferencia  $\phi - 1$ , lo cual nos permitirá obtener una expresión analítica conveniente para estimar posteriormente el error de valoración ( $\phi_f - 1$ ). Para orientar al lector en la derivación de esta expresión,

escribamos las siguientes identidades:  $A = \frac{xK_b}{xK_b + K_w}$ ,  $B = \frac{K_a}{K_a + x}$ ; ec [31], se transforma

$$\text{en:} \quad A\phi - A + (A - B) = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} ([OH^-] - x) \rightarrow A(\phi - 1) = (-A + B) + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} ([OH^-] - x),$$

donde resulta directa:

$$[32] \quad \phi - 1 = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \left( \frac{K_w}{x} - x \right) \left( 1 + \frac{K_w}{xK_b} \right) - \left( \frac{x}{K_a + x} \right) + \frac{K_w}{xK_b} \left( \frac{K_a}{K_a + x} \right)$$

La identidad anterior, toma una forma simple, en situaciones en las cuales la concentración de ión hidronio, es pequeña frente a la constante de ionización del ácido

débil, no obstante bastante mayor que el cociente:  $\frac{K_w}{K_a}$ . En estas situaciones de

ocurrencia común, el error de valoración se expresa de la forma que se indica:

$$[33] \quad Error \approx \frac{C + C_0}{CC_0} \left( \frac{K_w}{x_f} - x_f \right) + \frac{K_w}{x_f K_b} - \frac{x_f}{K_a}$$

El error asociado a una valoración opuesta de una base débil con un ácido débil, produce una expresión similar a la anterior, y solo debemos cambiar el signo del término de la derecha de la identidad anterior. Los mismos principios utilizados en esta sección son utilizados para las titulaciones de ácidos polipróticos con bases diversas, y en consecuencia, el lector es referido a la literatura general y específica para este tipo de aplicaciones.

#### (2.5) Soluciones tampones:

Una tampón ácido-base ("buffer") consiste en una solución relativamente concentrada de un ácido débil y la sal de su base conjugada, en el entendido que las interacciones entre el par ácido-base ( $HA, A^-$ ) son de menor importancia. Sí en el transcurso de la reacción química se libera o consume ión hidronio, entonces el tampón ácido-base, reacciona de modo tal de impedir variaciones significativas en el valor del  $pH$  de la solución. A nivel de equilibrios, la situación es simple y para efectos ilustrativos consideremos una solución tampón genérica, la cual está constituida por un ácido débil,  $HA(C_{HA})$  y la sal de su base conjugada,  $NaA(C_A)$ . Como resultado de los balances de masas y de cargas, obtenemos la condición protónica:  $x + C_A = \frac{K_w}{x} + \frac{(C_{HA} + C_A)K_a}{K_a + x}$ . La resolución de esta ecuación nos indica que es cúbica en  $x$ , sin embargo es lineal en las concentraciones analíticas. De la expresión anterior, es posible escribir el conjunto de

identidades; sea:  $\eta = C_{HA}/C_A$ , con lo cual es directo:  $C_A = \frac{\left(\frac{K_a}{x} + 1\right)\left(x - \frac{K_w}{x}\right)}{\left(1 + \frac{\eta K_a}{x}\right)}$ , expresión

que nos permite graficar  $pH$  versus  $-\log C_A$ , para un valor dado de  $\eta = C_{HA}/C_A$ . Una magnitud de interés se relaciona con el índice del tampón  $\beta$ , concepto introducido en la literatura por Van Slyke hacia 1922. Una medida de la capacidad del tampón dice relación con la cantidad de ácido o base fuerte que es preciso agregar para cambiar el  $pH$  de la solución en una cantidad dada. Resulta evidente que mientras mayor sea la cantidad de ácido o base a ser agregada, mejor será el tampón para los efectos de regular (resistir) los cambios de  $pH$ .

Por razones de completitud consideremos una solución que contiene  $C_b$  moles de una base fuerte ( $NaOH$ ),  $C_a$  moles de ácido fuerte ( $HCl$ ) y  $C$  moles de un ácido débil, tanto como  $HA$  y  $A^-$ , en agua suficiente como para completar 1 litro de solución.

Es directo, escribir la condición protónica:  $x + C_b = \frac{K_w}{x} + C_a + \frac{CK_a}{K_a + x}$ , y para la

adición de una base, el índice del tampón toma la forma:

$$[34.1] \quad \beta = +\frac{dC_b}{dpH}$$

y en el caso de adición de un ácido:

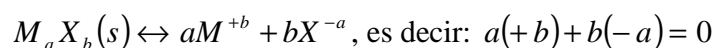
$$[34.2] \quad \beta = -\frac{dC_a}{dpH}$$

Con relación a los signos usados en la definición del índice del tampón, resulta evidente que cuando se agrega una base aumenta el  $pH$ , en cambio la situación es opuesta en la situación en la cual se agrega un ácido a la solución. De la ecuación general, es posible derivar el índice de un tampón para la adición de una base de concentración analítica,  $C_b$ , en el entendido que mantenemos constante el valor de  $C_a$ . En estas condiciones, obtenemos la identidad general:

$$[35] \quad \beta(base) = -2,3026[H] \frac{dC_b}{d[H^+]} = 2,3026 \left\{ \frac{K_w}{x} + x + \frac{CK_a x}{(K_a + x)^2} \right\}, \text{ donde: } x = [H^+]$$

## (2.5) Producto de Solubilidad y Aplicaciones

En la sección (2.3.3) de este módulo central, introdujimos la constante de equilibrio correspondiente al producto de solubilidad para el caso de una sal iónica sólida en equilibrio con su solución en agua. El análisis realizado fue motivado esencialmente por la existencia de una pequeña fracción de sales iónicas, las cuales en soluciones acuosas diluidas dan origen como producto de la ionización, principalmente a dos especies iónicas. En general, estas situaciones pueden ser representadas por equilibrios genéricos del tipo:



en situaciones como las descritas en el equilibrio anterior, la constante de equilibrio es expresable de la forma que se indica:  $K_{s0} = [M^{+b}]^a [X^{-a}]^b$ . De esta forma, si  $S$ , es el número de moles de la sal que se disuelve en agua pura para formar un litro de solución saturada (solubilidad), podemos escribir los balances de masas:  $[M^{+b}] = aS$  y  $[X^{-a}] = bS$ ,

y al remplazar en la constante de equilibrio obtenemos:  $(aS)^a (bS)^b = K_{s0}$ . Algunas sales satisfacen la condición de dar origen, básicamente a dos especies iónicas en agua y satisfacer equilibrios como los indicados anteriormente.

Algunas de estas son las que indicaremos a continuación y entre paréntesis indicamos los valores de las constantes del producto de solubilidad a  $25^{\circ}C$ .

$TlCl(3,72)$	$AgBrO_3(4,28)$	$Hg_2SO_4(6,17)$	$SrSO_4(6,55)$	$AgIO_3(7,52)$
$PbSO_4(7,80)$	$AgCl(9,75)$	$BaSO_4(9,96)$	$AgSCN(12,00)$	$AgBr(12,28)$
$AgI(16,08)$	$Ag_2SO_4(11,30)$	$BaF_2(5,76)$	$Cu(IO_3)_2(7,13)$	$MgF_2(8,18)$
$SrF_2(8,54)$	$CaF_2(10,40)$	$Mg(OH)_2(10,74)$	$Pb(IO_3)_2(12,59)$	$Hg_2Cl_2(17,88)$
$Ce(IO_3)_3(9,50)$	$La(IO_3)_3(11,21)$	—	—	—

Como hemos señalado sólo una pequeña fracción de las sales iónicas conocidas pueden ser razonablemente tratadas, utilizando este esquema simple, y en una cantidad importantísima de situaciones se forman una serie de iones complejos en la solución acuosa, o en su defecto las sales son tan solubles dando origen a una solución saturada excesivamente concentrada, lo cual nos inhabilita a realizar correcciones producto de las desviaciones de la idealidad (estimación de coeficientes de actividades).

Existe una situación simple que dice relación con el efecto del ión común, lo cual se traduce en una disminución de la solubilidad de la sal, siempre y cuando no se formen en cantidades apreciables iones complejos. Para efectos ilustrativos, consideremos una solución saturada de sulfato de Bario en agua. Si aumentamos la concentración de alguno de los iones constituyentes de la sal, agregando  $BaCl_2$  o  $Na_2SO_4$ . Así por ejemplo, situaciones tales como determinar la solubilidad de  $BaSO_4(s)$  en una solución 0,01 M de  $BaCl_2$ . En este caso, los balances de masas son de la forma:  $[Ba^{+2}] = S + 0,01$  y

$[SO_4^{2-}] = S$ , y al remplazar en la expresión del producto de solubilidad (suponiendo que no existe formación de iones complejos en forma apreciable), obtenemos:  $S(S + 0,01) = K_{s0}$ .

En general, para situaciones similares (sales con relación 1:1), obtenemos expresiones de la forma:  $S(S + C) = K_{s0}$ . Es evidente que para este tipo de sales, debemos resolver en el caso general una ecuación cuadrática en la solubilidad, sin embargo, existe un rango de concentraciones analíticas, en las cuales, la solubilidad  $S$  es lo suficientemente menor que  $C$ , con lo cual:  $S \approx \frac{K_{s0}}{C}$ .

Existen otras situaciones de relevancia, en las cuales al mezclar dos soluciones se produce la precipitación de una sal. Por efecto del ión común esperamos que disminuya la solubilidad y la precipitación sea más completa.

Una situación de interés, resulta al mezclar  $BaCl_2(C_1, V_1)$  con,  $Na_2SO_4(C_2, V_2)$ , y procedamos a examinar la posibilidad de formación de un precipitado de  $BaSO_4(9,96)$ .

Sea  $P$  el número de moles de  $BaSO_4$  que precipitan por litro de solución. En este caso, los balances de masas son de la forma:  $[Ba^{+2}] + P = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$  y  $[SO_4^{-2}] + P = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$ ,

lo cual nos conduce a una ecuación a resolver de la forma:

$$[Ba^{+2}]^2 + \frac{1}{V_1 + V_2} (-C_1 V_1 + C_2 V_2) [Ba^{+2}] - K_{s0} = 0$$

La ecuación anterior es interesante de ser analizada con cierto detalle, por cuanto sí se mezclan soluciones en cantidades equimolares, formando sales en relación estequiométrica 1:1, entonces:  $C_1 V_1 = C_2 V_2$ , y la concentración de ión Bario (+2) sería la



correspondiente a la solubilidad de la sal de sulfato de Bario en agua pura. En el caso particular:  $(C_1, V_1) = (3,0 \cdot 10^{-5}, 50 \text{ ml})$  y  $(C_2, V_2) = (4,5 \cdot 10^{-5}, 100 \text{ ml})$ , se obtiene directamente los resultados:  $[Ba^{+2}] = 4,50 \cdot 10^{-6}$ ,  $[SO_4^{-2}] = 2,44 \cdot 10^{-5}$ , y por lo tanto:  $P = 5,50 \cdot 10^{-6}$ . La cantidad total de ión Ba(+2) es:  $S + P = 1,0 \cdot 10^{-5}$ , de modo que el 55% de ión Bario (+2) precipita como Sulfato de Bario. Adicionalmente, la solubilidad de sulfato de Bario en agua pura ( $S = 1,05 \cdot 10^{-5}$ ) es ligeramente mayor que el valor correspondiente a la concentración total de ión Bario, es decir:  $1,0 \cdot 10^{-5}$ , en consecuencia a no ser por el exceso de ión sulfato, no tendríamos precipitación alguna.

En el ámbito de las aplicaciones, la separación química por medio de precipitación fraccionada es uno de los métodos más antiguos de la química analítica. En la situación óptima este método consiste en agregar un reactivo, que precipite la mayor parte de uno de los iones, dejando al (os) otro(s), prácticamente inalterado en la solución. En la práctica, no obstante, la separación por precipitación será bastante más pobre que la predicción teórica, debido a fenómenos de co-precipitación. En estos fenómenos se incluyen efectos de empaquetamiento mecánico de alguna solución por el precipitado, adsorción de iones extraños en la superficie del precipitado, formación de soluciones sólidas, etc. Para efectos ilustrativos, considere una solución de concentración molar  $C_1$  en  $BaCl_2$  y de concentración molar  $C_2$  en  $SrCl_2$ . Examinemos, entonces desde un punto de vista la situación cuando agregamos una solución de  $Na_2SO_4$  a la solución. En este caso, dos constantes de equilibrio correspondientes al producto de solubilidad de las sales  $BaSO_4(s)$  y  $SrSO_4(s)$  son relevantes a nuestro análisis y cada uno de éstos es válido en presencia de la sal correspondiente. De esta forma, podemos escribir:

$$[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] = 1,10 \cdot 10^{-10}, [Sr^{+2}][SO_4^{-2}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$$

En la situación anterior, la solubilidad de estas sales aislada en agua pura, son tales que resulta ser menor, la correspondiente a sulfato de bario;  $S = 1,05 \cdot 10^{-5}$  que, la análoga para sulfato de estroncio;  $S = 5,29 \cdot 10^{-4}$ , en consecuencia debemos esperar que precipite primero el ión bario (+2) y posteriormente, el ión estroncio (+2) en forma de la sal de sulfato correspondiente. De las constantes de equilibrio:  $\frac{[Sr^{+2}]}{[Ba^{+2}]} = 2,56 \cdot 10^3$ , de modo que comienza a precipitar en primer lugar, ión bario(+2) y por lo tanto al inicio de la precipitación de ión estroncio(+2) como sulfato de estroncio, se cumple:  $[Sr^{+2}] = C_2$  y por lo tanto:  $[Ba^{+2}] \approx \frac{[Sr^{+2}]}{2,56 \cdot 10^3} \approx 3,91 \cdot 10^{-6}$ , valor obtenido para:  $C_2 = 0,01M$ .

En situaciones, en las cuales una cantidad de ión sulfato en exceso al requerido para que comience la precipitación de estroncio (+2) es agregado, entonces el cociente  $\frac{[Sr^{+2}]}{[Ba^{+2}]} = 2,56 \cdot 10^3$  seguirá siendo válido y la composición de la solución permanecerá inalterada, incluso cuando ambos sólidos iónicos precipiten simultáneamente. En este nivel de la discusión, el sólido es en principio sulfato de bario puro (no obstante, que en la práctica co-precipitación ocurre) y las concentraciones en la solución saturada son las indicadas anteriormente, en el texto. Un cálculo simple, suponiendo que  $C_1 = 0,01M$ , nos indica que cuando ión estroncio comienza a precipitar, la cantidad de ión bario que no ha precipitado es del orden de 0,0391 %. De esta forma, vemos que alrededor de 0,04 % de contaminación del ión Sr(+2) en la solución por ión Ba(+2) ocurre. No es posible, llevar a cabo purificaciones adicionales de la solución a menos que trabaje con soluciones más concentradas. En análisis gravimétrico, este método de separación de los iones Sr(+2) y

Ba(+2) no es de gran utilidad, a menos que se encuentre algún procedimiento experimental que impida la precipitación de ión Sr(+2) como  $SrSO_4(s)$ , hasta que se haya alcanzado una precipitación completa de ión bario (+2) como  $BaSO_4(s)$ . Una discusión general de este tema y sus implicancias puede ser encontrada en las referencias generales y específicas correspondientes a este módulo central.

De igual forma, una gran cantidad de iones, constituyentes de sales insolubles pueden ser determinados por titulaciones (valoraciones) sí se dispone de un método adecuado para la estimación del punto de equivalencia. Los métodos más convenientes son los potenciométricos, pero en algunos casos existen indicadores químicos disponibles. En estas curvas de titulación se grafican las concentraciones de iones versus el volumen agregado, todo lo cual da origen a formas de curvas de valoración semejantes en su forma a las correspondientes a las valoraciones ácido-base, que estudiamos en las secciones anteriores.

Supongamos que  $NaCl(C_0, V_0)$  es titulado con  $AgNO_3(C, V)$ . El precipitado que se forma corresponde a  $AgCl(9,75)$ , sal iónica que aislada en agua pura presenta una solubilidad  $S \approx 1,33 \cdot 10^{-5}$ . En estos términos, los balances de masas son los que se indican

a continuación: (a)  $[Ag^+]_+ P = \frac{CV}{V + V_0}$  y (b)  $[Cl^-]_+ P = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$ , donde P corresponde al

número de moles de  $AgCl(s)$  que precipita por litro de solución. Al eliminar P de las ecuaciones anteriores, obtenemos la identidad:

$$[36] \quad \phi - 1 = \left( \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \right) \left( [Ag^+] - \frac{K_{s0}}{[Ag^+]} \right)$$

y en las proximidades del punto de equivalencia, obtenemos:

$$[37] \quad Error = \phi_f - 1 \approx \frac{C + C_0}{CC_0} \left( [Ag^+]_f - \frac{K_{s0}}{[Ag^+]_f} \right)$$

Las identidades anteriores [36] y [37], serán aplicables para cualquier sal metálica constituida por iones con igual carga (simétricos en sus estados de oxidación), tales como:  $Hg_2SO_4$ ,  $PbSO_4$ , o  $AgSCN$ , cuyas solubilidades están básicamente determinadas por el valor de la constante de equilibrio del producto de solubilidad. Para estas sales, la formación de iones complejos en el punto de equivalencia es despreciable. Para altos valores de las concentraciones de los iones haluros, la curva de valoración para haluros de Plata será ligeramente distinta debido a que algunos iones haluros se encontrarán como complejos de plata halogenados, y la concentración de Cloruro en equilibrio será menor que la concentración analítica de este ión Cloruro. En el caso de valoraciones no simétricas, en las cuales se forman sales del tipo:  $Ag_2SO_4$ (4,80) o  $Hg_2Cl_2$ (17,88), las respectivas curvas de valoración adoptan una forma ligeramente distinta y expresiones compactas pueden ser derivadas, en el supuesto que no aparecen concentraciones apreciables de iones complejos en el punto de equivalencia de la titulación. Así, el error de valoración asociado a la titulación de ión sulfato con ión plata es de la forma:

$$[38.1] \quad Error = \frac{C + C_0}{CC_0} \left( [Ag^+]_f - 2 \frac{K_{s0}}{[Ag^+]_f} \right)$$

$C_0$  corresponde a la **normalidad** del ión sulfato, la cual es el doble de su concentración molar. En el caso de titulaciones de un metal divalente con un anión monovalente, por ejemplo: el dímero  $Hg^{+2}$  con  $Cl^{-1}$ , la curva de titulación adopta la forma que se indica:

$$[38.2] \quad Error = \frac{C + C_0}{CC_0} \left( [Cl^-]_f - 2 \frac{K_{s0}}{[Cl^-]_f^2} \right) = \frac{C + C_0}{CC_0} \left( \frac{K_{s0}^{1/2}}{[Hg_2^{+2}]_f^{1/2}} - 2[Cl^-]_f \right)$$

Existe un tema práctico de máxima relevancia, el cual dice relación con las complicaciones inherentes en los cálculos de solubilidades. Señalamos en las secciones anteriores, la existencia de un número pequeño (pero, no despreciable) de sales sólidas iónicas, las cuales pueden ser tratadas en forma muy simple y para las cuales podemos suponer que responden a reacciones genéricas del tipo analizado en las secciones precedentes.

Existe un número importante de factores que influyen sobre los valores de solubilidad, algunos de éstos son los que indicamos a continuación:

\*Fuerza iónica de la solución.

\*Adición de un electrolito inerte ( $KNO_3$ ) a una solución saturada de una sal ligeramente soluble ( $AgIO_3$ ), aumenta la solubilidad de la sal. En soluciones de concentraciones menores que 0,10 M, este efecto puede ser corregido fácilmente, utilizando coeficientes de actividad calculados de acuerdo a alguno de los modelos vistos en las secciones anteriores.

En el caso de soluciones de concentraciones mayores que 1,00 M, la predicción teórica de los coeficientes de actividad es ciertamente pobre, en particular cuando disponemos de mezclas de electrolitos. En este sentido es evidente que los estudios a

realizar son esencialmente experimentales, antes de argumentar en uno u otro sentido con relación a solubilidades.

\*Inclusive en soluciones diluidas, otros equilibrios además de los corrientemente utilizados que ocurren entre iones en la solución deben ser incluidos en el estudio. Esto en la práctica significa que la solubilidad no está en absoluto solo determinada por las constantes del producto de solubilidad, y se requiere de datos experimentales correspondientes a otros equilibrios que se producen en solución.

\*De común ocurrencia, es la reacción del catión o anión con el solvente agua, para producir complejos hidroxilados o especies aniónicas protonadas. Por lo general, la hidrólisis del anión es considerada por cuanto las constantes de disociación de muchos ácidos débiles son conocidas. No obstante, la inclusión de la hidrólisis del catión es un proceso más complicado, por cuanto los metales de transición dan origen a sistemas bastante complicados de complejos hidroxilados y las constantes de equilibrio para estos sistemas son muy aproximadas y en muchos casos desconocidas. La hidrólisis de aniones será más extensiva en soluciones alcalinas. En ambos casos, el proceso de hidrólisis tenderá a remover los iones de las sales de la solución y por lo tanto incrementar la solubilidad de la sal en relación con los valores calculados solamente a partir de los productos de solubilidad.

\*Otro de los fenómenos relacionados es la formación de complejos entre el catión y el anión de la sal. Esto es particularmente frecuente en haluros de plata y cuprosos, no obstante que la formación de pares iónicos ocurre en sales tales como:  $CaF_2$  y  $CaSO_4$ . De igual forma, las reacciones tienden a incrementar la solubilidad, en especial en el caso de soluciones que contienen un exceso de uno de estos iones.

\*Finalmente, la adición de otras sales; tales como agentes precipitantes o el ajuste del pH de las soluciones, puede inducir la formación de complejos con los iones de interés, aumentando la solubilidad de la sal que va a ser precipitada.

La corrección de nuestros cálculos de solubilidades requiere de una masa importante de datos experimentales y en muchas oportunidades de cálculos complicados. En algunas oportunidades, estos valores de constantes pueden ser encontrados en tablas de constantes de estabilidad, sin embargo en otros casos, los valores precisados no han sido reportados.

Es importante no olvidar que es siempre posible, producto de la experiencia realizar estimaciones razonables, con relación a las constantes de equilibrio, no disponibles en la literatura, y es muy poco afortunado como esquema de cálculo ignorar las especies en la solución por el simple expediente de no conocer sus constantes de equilibrio. Esto último, por lo general conduce a errores significativos y hace el esquema de cálculo inútil.

Existe una serie de problemas a ser abordados de distinta complejidad, tales como: (a) solubilidad de sales de ácidos monopróticos débiles, (b) solubilidad de sales de ácidos polipróticos y, (c) efecto de la formación de complejos entre el catión y el anión de la sal, el efecto de la hidrólisis del catión y el efecto producido por la presencia de agentes acomplejantes extraños y (d) situaciones complicadas que involucran a complejos polinucleares.

Examinaremos una de las situaciones planteadas en el párrafo anterior, con el propósito de ilustrar las bondades del método sin pretender ser exhaustivo en la discusión.

Supongamos que deseamos considerar en forma explícita el efecto de la acidez en la solubilidad de sales de ácidos monopróticos débiles. En el caso de una sal de esta

naturaleza, tenemos el equilibrio general:  $MA(s) \leftrightarrow M^+ + A^-$  y,  $K_{s0} = [M^+][A^-]$ . También

(a)  $A^- + H^+ \leftrightarrow HA \rightarrow K_a [HA] = [H^+][A^-]$  y, (b)  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \rightarrow K_w = [H^+][OH^-]$ .

En esta situación, podemos escribir:  $S + x = \frac{K_w}{x} + \frac{SK_a}{K_a + x}$ , donde:  $x = [H^+]$ , en

notación simplificada. De igual forma, podemos obtener una ecuación muy simple, para estimar el efecto del  $pH$  en la solubilidad de la sal de un ácido débil, del tipo  $MA(s)$ . De

los balances de masas:  $[HA] + [A^-] = S$  y  $[M^+] = S$ , por lo tanto:

$[A^-] = \frac{K_{s0}}{S} = \frac{SK_a}{K_a + x} \rightarrow S^2 = K_{s0} \left( 1 + \frac{x}{K_a} \right)$ . Esta última expresión nos indica en forma

explícita la dependencia de la solubilidad en el  $pH$  de la solución. En aquellas

situaciones en las cuales el cociente,  $\frac{x}{K_a} < 1$ , es posible, en una primera aproximación re-

encontrarse con la expresión:  $S^2 \approx K_{s0}$ , que corresponde a aquellas situaciones en las

cuales las soluciones son muy poco ácidas o se trata de sales de ácidos fuertes insolubles en

agua; en estos casos la solubilidad resulta ser independiente del  $pH$  y corresponde a

aquellos casos en los cuales la hidrólisis del anión no ocurre para todo efecto práctico.

Diversas situaciones aparecen a propósito del efecto de la acidez en la solubilidad de una sal. Así por ejemplo, suponga la sal de acetato de sodio ( $NaA$ ) en una solución de ácido nítrico de concentración  $C$ . Es directo, obtener la identidad que se indica a

continuación:  $S + x = \frac{K_w}{x} + \frac{K_{s0}}{S} + C \rightarrow \frac{S^2}{K_{s0}} = 1 + \frac{x}{K_a} \rightarrow x = K_a \left( \frac{S^2}{K_{s0}} - 1 \right)$ . Armados de

estas herramientas es posible profundizar en los diversos temas, que no son cubiertos en



este módulo central, pero que sin embargo encuentran su marco de aplicabilidad natural en la sección final de aplicaciones.

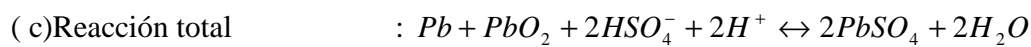
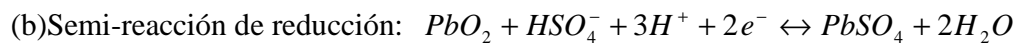
## **(2.6) Elementos de electroquímica**

## **(2.6) Elementos de electroquímica**

### **(2.6.1) Elementos Introdutorios:**

Los métodos analíticos redox (óxido-reducción) son de amplia utilización y a diferencia de las valoraciones ácido-base, de precipitación y complejométricas, permiten una determinación más amplia para una serie de especies químicas. Consideremos algunos elementos formales introductorios, necesarios para la comprensión y racionalización de los procesos involucrados, y las reacciones químicas asociadas en las cuales observamos variaciones en los estados de oxidación. En general, el concepto de celda electroquímica es simple y consiste básicamente en dos electrodos, sumergidos en la solución de un electrolito (o, por ejemplo, en dos soluciones de electrolitos distintos en contacto, por medio de una membrana porosa o por la presencia de un puente salino) Un ejemplo clásico, es la celda del acumulador de Plomo; en la cual uno de los electrodos consiste de un rejilla o soporte de una aleación de Plomo-Antimonio (Pb-Sb), la cual está impregnada de Plomo esponjoso. El otro electrodo, corresponde al mismo soporte, pero impregnado de dióxido de Plomo sólido,  $PbO_2(s)$ . Ambos electrodos son sumergidos en ácido sulfúrico al 38 % en volumen. Procedemos a conectar los dos electrodos, utilizando un alambre conductor, se detecta un flujo de corriente. Desde un punto de vista experimental se

observa que el Plomo esponjoso se oxida a sulfato de Plomo, el cual se adhiere a la superficie del electrodo y de igual forma que el dióxido de Plomo se reduce a sulfato de Plomo, es decir, en un esquema simple podemos escribir:



\*En el modelo anterior, utilizado para equilibrar las dos semi-reacciones redox, hemos supuesto:  $[HSO_4^-] > [SO_4^{-2}]$ , despreciando para todo efecto práctico la concentración del ión sulfato, en el balance de masas.

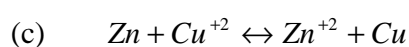
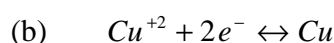
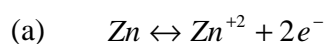
Apreciamos que en la oxidación participa el agente reductor ( $Pb$ ), el cual aumenta su estado de oxidación (liberando electrones) y en el proceso se oxida, en cambio en la reducción participa el agente oxidante,  $PbO_2$  el cual disminuye su estado de oxidación (por un proceso de captura de electrones) y como consecuencia se reduce. El par redox es, en consecuencia:  $[Pb, PbO_2]$ . En consecuencia, el metal de Plomo es el agente reductor; reduce  $PbO_2$  a  $PbSO_4$  y se oxida en el proceso, en cambio el dióxido de Plomo oxida Plomo metálico a sulfato de Plomo, reduciéndose en el proceso. En este modelo, la oxidación no puede producirse a menos que en forma simultánea ocurra una reducción, en otras palabras ninguna sustancia puede ser reducida a menos que simultáneamente otra sea oxidada. En el ejemplo de la celda del acumulador de Plomo, se aprecia que no existe transferencia directa de electrones entre Plomo y dióxido de Plomo, no obstante que los

electrones circulan por el alambre conductor exterior que conecta a ambos electrodos. De igual forma, es importante señalar que en las reacciones redox, utilizadas para fines analíticos, existe frecuentemente transferencia directa de electrones de una a otra sustancia reaccionante. Por convención, en una celda electroquímica, el electrodo en el cual ocurre la oxidación se denomina, **ánodo**, y por lo tanto en el **cátodo** ocurrirá la reducción. De igual forma, es costumbre hablar de dos grandes categorías de celdas electroquímicas; (a) celdas electrolíticas (reacciones no espontáneas) y, (b) celdas galvánicas (reacciones espontáneas)

En el caso de las celdas electrolíticas, reacciones no espontáneas en los electrodos comienzan a producirse cuando se hace actuar un agente externo (aplicación de un voltaje eléctrico), y por lo tanto en estas situaciones debemos consumir energía (trabajo eléctrico), para inducir las reacciones en los electrodos. Una situación distinta ocurre en las celdas galvánicas, en las cuales se produce una ocurrencia espontánea de reacciones en los electrodos, con producción de energía, ésta última puede ser convertida en trabajo útil.

Procedamos a continuación a introducir el **punte salino**, el cual puede ser visualizado, en una primera aproximación, como un tubo en U invertido, el cual es llenado con una mezcla de solución de *KCl* y gelatina, formándose una “gel” que reduce al mínimo las fugas de la sal de Cloruro de Potasio a los dos vasos de precipitados conectados por este dispositivo. Es interesante, observar que los radios iónicos de ión Potasio y ión Cloruro no son muy distintos, lo cual asegura movibilidades iónicas semejantes, en sentidos opuestos, considerando sus estados de oxidación (+1) y (-1), respectivamente. A continuación, procedamos a analizar la función del puente salino, utilizando una celda como la que se indica a continuación: Se dispone de dos vasos de precipitados, en uno de ellos se dispone de una solución de una sal de Cinc, en la cual se sumerge un electrodo de Cinc metálico y en el otro vaso, disponemos de una solución de una sal cúprica, en la cual

sumergimos un electrodo de Cobre metálico. Por razones de simplicidad en la exposición, supondremos que las concentraciones de los iones  $Zn^{+2}$  y  $Cu^{+2}$ , son ambas 1 M. La función del puente salino, el cual conecta los dos vasos de precipitados es suministrar un camino para el fenómeno de migración de iones (flujo de corriente), desde un vaso a otro, cuando se completa el circuito eléctrico y de esta forma, evitar la mezcla bruta de las dos soluciones contenidas en los dos vasos de precipitados, al igual que toda reacción directa de transferencia de electrones entre un electrodo y la solución en el vaso opuesto. A nivel de un modelo simple, podemos escribir las siguientes dos semi-reacciones ión-electrón, como se indica a continuación:



De esta forma, podemos argumentar que los electrones producidos en el electrodo de Zinc, fluyen por el alambre externo al electrodo de Cobre, en el cual quedan disponibles para combinarse con iones Cúpricos, y de esta forma formar más Cobre metálico. El flujo de corriente en el alambre externo puede ser, en principio descrito en términos de movimientos de electrones, resulta ser más realista visualizar el flujo de corriente en las soluciones como producto de la migración de iones. Existen, indicaciones en la literatura que sugieren la existencia de electrones solvatados o hidratados en solución acuosa. No obstante, es todavía dudoso aceptar como una hipótesis plausible, que estos electrones libres estén asociados de alguna forma significativa con el paso de corriente por las soluciones. De igual forma a como fluyen electrones en el circuito externo desde el ánodo al cátodo;

( $Zn \rightarrow Cu$ ), en la solución iones cargados negativamente emigran de la celda que contiene el Cobre por el puente salino en dirección a la celda que contiene al ión Cinc. De igual forma, debemos indicar que la migración de iones en solución no es toda en una dirección dada, por cuanto, la producción de iones de Cinc y el consumo de iones Cúpricos, producen la migración de cationes desde el electrodo de Cinc al electrodo de Cobre.

Hemos señalado en los párrafos anteriores, que en las celdas galvánicas las reacciones químicas que ocurren en los electrodos son espontáneas, es decir:  $\Delta F_{P,T} < 0$ , y la energía eléctrica producida puede ser transformada en trabajo útil y, una situación distinta ocurre, en consecuencia en el caso de las celdas electrolíticas en las cuales se precisa de un agente externo, tal como la aplicación de un voltaje para que las reacciones en los electrodos puedan, en principio producirse. La variación de energía libre  $\Delta F_{P,T}$ , es una medida de la fuerza motriz o tendencia a la reacción y corresponde a la cantidad máxima de energía útil que puede ser obtenida del proceso. La única forma, para que esta energía máxima pueda ser obtenida consiste en el diseño de un proceso químico que ocurra a una velocidad infinitesimalmente lenta (proceso reversible) Resulta, en consecuencia evidente que sí el proceso se verifica a una velocidad finita, entonces podremos obtener solo una fracción de la cantidad máxima de energía útil.

Una magnitud característica de una celda galvánica es su fuerza electromotriz (fem),  $E$  en voltios. De esta forma, la variación de energía libre se relaciona con la fem de la celda, por medio de la relación:

$$[39] \quad \Delta F = -n\mathfrak{S}E,$$

“n” es el número de Faradios de electricidad generados por la reacción en la celda y  $\mathfrak{S}$  es la constante de Faraday (96.487 Culombios o 23.060 calorías por Faradio). Resulta directo,

argumentar que la utilización de una celda galvánica en conjunto con la determinación de la fem, nos permite conocer las variaciones de energías libres que acompañan a los procesos en cuestión. Al respecto, cuando se diseña una celda galvánica para la medición de la fem, resulta ser imprescindible especificar exactamente las concentraciones de todas las especies iónicas y moleculares en solución en conjunto con la temperatura. De intervenir sustancias reactantes o productos en estado gaseoso, será necesario indicar las presiones parciales.

La forma de proceder es determinar el flujo de corriente de modo de evitar al máximo posible que se produzcan variaciones en las concentraciones iniciales de los iones, por ejemplo de Cinc y de Cobre en las superficies de los electrodos. Para estos efectos, se realizan mediciones potenciométricas de la fem de una celda galvánica, entendiendo que un potenciómetro es un instrumento que se usa para determinar la fem para este tipo de celdas.

El diseño básico de un potenciómetro simple consiste de: (a) fuente de fem conocida y constante ( $E_0$ ). (b) esta fuente de fem conocida y constante es aplicada a través de las terminales de una resistencia de precisión o de cursor, que designaremos por  $AB$  y (c) fuente de fem desconocida ( $E_x$ ). En nuestro esquema disponemos de un arreglo del tipo:  $(E_0) \leftrightarrow (AB) \leftrightarrow (E_x)$ , disponiéndose los bornes de la fuente de fem conocida y desconocida, de igual forma, lo cual posibilita que el flujo de corriente sea tal que al ajustar la resistencia de cursor a un valor intermedio, digamos:  $AC$ , donde  $C$  es un punto intermedio entre  $A$  y  $B$ , entonces, no se observe un flujo neto de cargas (corriente), es decir se logre que las corrientes conocida y desconocida se opongan mutuamente. De esta forma, cuando se logra la condición:  $i_0 + i_x = 0$  (el galvanómetro registra corriente neta nula) Es importante, señalar que la medición potenciométrica de una fem desconocida para ser satisfactoria, exige que se conecte el electrodo negativo de la celda de fem desconocida al

lado negativo de la fuente de fem desconocida , en forma tal que las corrientes conocidas y desconocidas se opongan mutuamente.

En el caso de la celda,  $Zn|Zn^{+2}(1M)||Cu^{+2}|Cu$  , en su representación abreviada, el experimento nos indica que las ventajas de una medición potenciométrica de la fem son diversas, entre otras: (a)no ocurre reacción electroquímica alguna en la celda Cinc-Cobre, con lo cual evitamos perturbaciones o cambios de las concentraciones de los iones en las superficies de los electrodos, obteniendo un valor muy exacto para la fem de la celda, (b)con los instrumentos actuales, es posible equilibrar fácilmente los valores de fem conocido y desconocido, logrando que el flujo real de corriente no sea mayor que  $10^{-12}$  amperios. De esta forma, y según la dirección del flujo de corriente, esto correspondería a un aumento o disminución de una cantidad del orden de  $5,00 \cdot 10^{-18}$  moles de Cinc por segundo, en la celda de Cinc, todo lo cual demuestra, la no existencia de reacción electroquímica en la celda Cinc-Cobre.

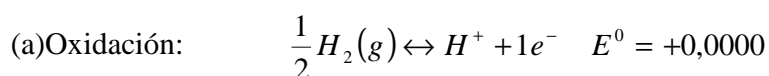
Algunos comentarios con relación a la representación abreviada de las celdas: Las reglas, utilizadas regularmente son las siguientes: (a) Se utilizan los símbolos químicos habituales para indicar iones, moléculas, elementos, gases y materiales de electrodos constituyentes de la celda. Las concentraciones de iones o moléculas se escriben entre paréntesis al igual que la presión parcial de las especies en fase gaseosa. (b) Se utiliza una línea vertical, para indicar la existencia de un límite entre un fase de electrodo y una fase de solución o entre dos fases de soluciones distintas y se debe entender que la fem desarrollada a través de esta interfase está incluida en el valor reportado para la fem total de la celda y (c) una línea vertical doble, indica que la fem desarrollada a través de la interfase entre dos soluciones distintas se desprecia, o se elimina o se reduce al mínimo por haberse

utilizado un puente salino adecuado entre las dos soluciones. En la interfase entre dos soluciones distintas, se origina un **potencial de contacto líquido**, por cuanto las especies cargadas (cationes y aniones) difunden a través de esta interfase a velocidades distintas. A modo de ejemplo, un puente salino que contenga una solución saturada de  $KCl$ , para todo efecto práctico elimina este potencial por cuanto las movilidades iónicas de los iones potasio y cloruro son prácticamente iguales.

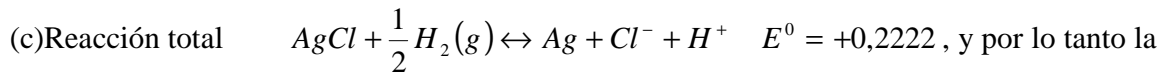
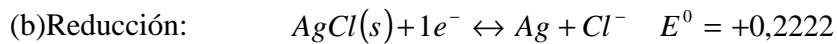
Existe, una regla simple que permite operar con las representaciones abreviadas de las celdas en forma directa: “De la representación abreviada de la celda, combinamos como sustancias reaccionantes, el reductor del electrodo de la izquierda con el oxidante del electrodo de la derecha y en calidad de productos, combinamos al oxidante del electrodo de la izquierda con el reductor del electrodo de la derecha”

Revisemos brevemente los Convenios Termodinámicos y Electroquímicos relativos a signos: No existe relación directa alguna entre el signo de la fuerza electromotriz (fem) en la reacción de una celda y los signos (+) o (-) de los electrodos de la celda. El signo de la fem es un concepto estrictamente termodinámico, en cambio el signo de un electrodo dado en el caso de una celda galvánica es un concepto electroquímico y es completamente invariante. Existe, en todo caso una correlación útil entre el signo de la fem de la reacción en la celda y el signo del electrodo de la derecha de la representación abreviada de la celda.

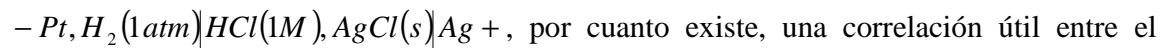
Estos signos son idénticos, cuando se escribe la reacción correspondiente a una representación abreviada en concordancia con la regla dada anteriormente. Un ejemplo interesante, lo constituye la celda:  $Pt, H_2(1atm) | HCl(1M), AgCl(s) | Ag$ , que corresponde a las siguientes semi-reacciones:







celda puede ser re-escrita de la forma que se indica:



signo de la fem de la reacción de la celda y el signo del electrodo de la derecha de la representación abreviada de la celda. En las ilustraciones anteriores, hemos introducido el potencial normal de los electrodos redox y el electrodo normal de Hidrógeno (ENH), conceptos que ameritan de ciertas precisiones:

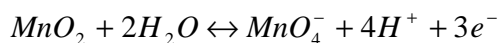
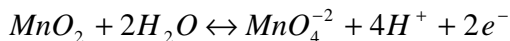
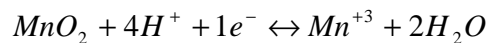
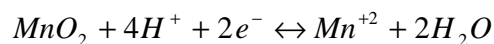
\*Con relación al potencial normal de un par redox: Corresponde a la fem( potencial) de un electrodo constituido por ese par redox, en condiciones normales y medido en una celda galvánica frente al ENH a una temperatura de  $25^\circ C$ .

\*\*La combinación especial de electrodo de negro de Platino, ácido clorhídrico de actividad unitaria y gas hidrógeno a 1 atm de presión se conoce como ENH. Es importante que el gas Hidrógeno esté en contacto íntimo con el electrodo de Platino, lo cual se satisface sí antes de utilizar el electrodo de Platino se reviste con una capa fina de metal de Platino esponjoso, finamente dividido (negro de Platino). Un electrodo de negro de Platino se prepara por un procedimiento de polarización catódica de una superficie de Platino brillante en una solución diluida del ión hexacloruro de  $Pt(+4)$  Con negro de Platino en la superficie del electrodo, el gas Hidrógeno penetra y se disuelve virtualmente en el Platino esponjoso, lo cual facilita marcadamente la transferencia de electrones entre iones de Hidrógeno y moléculas de Hidrógeno(o átomos).

Tabulaciones diversas de potenciales normales pueden ser encontradas, tanto en las Referencias Generales como en las específicas.

### (2.6.2) Balances y Electrónicos y Aplicaciones:

En la sección (2.2), con relación a equilibrios en solución acuosa introdujimos, en una primera aproximación, el balance electrónico de amplio uso en reacciones de óxido-reducción, en las cuales se observan cambios en los estados de oxidación. Estos balances son aplicados a cálculos en equilibrio químico, en los cuales existen oxidaciones y reducciones. En términos generales, los balances de masas y de cargas no entregan un número suficiente de relaciones independientes que nos permitan obtener las concentraciones de las especies presentes en equilibrio químico. En sistemas, en los cuales solo un equilibrio es importante, el balance electrónico puede ser obtenido a partir de la estequiometría de la reacción balanceada. Así, en el caso de una solución saturada de dióxido de Manganeso (+4) a,  $pH = 1,00$ , aparecen una serie de especies tales como:  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $MnO_3^-$ ,  $MnO_4^{-2}$ ,  $MnO_4^-$ . Estas especies pueden ser directamente obtenidas a partir de las semi reacciones ión-electrón que se indican a continuación:

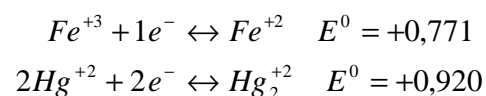


Observamos que las dos primeras semi reacciones corresponden a reducciones, en cambio las tres últimas con oxidaciones. De igual forma, es directo señalar que por cada mol de  $Mn(+2)$  y  $Mn(+3)$  que se forman, se produce una captura de 2 y de 1 electrón,

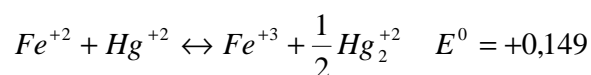
respectivamente. De igual forma, por cada mol de las especies:  $MnO_3^-$ ,  $MnO_4^{-2}$ ,  $MnO_4^-$ , se liberan 1,2 y 3 electrones respectivamente, de modo que podemos escribir la relación general:

$$[40] \quad 2[Mn^{+2}] + [Mn^{+3}] = [MnO_3^-] + 2[MnO_4^{-2}] + [MnO_4^-]$$

Existe una variedad de situaciones, en las cuales estos balances electrónicos son necesarios para llevar a cabo cálculos de concentraciones y de constantes de equilibrio en sistemas simples. Así por ejemplo, cuando se mezcla dos soluciones, una de  $Hg(NO_3)_2$  y otra de  $Fe(NO_3)_2$  en un ambiente ácido, de modo de prevenir hidrólisis. Las semi reacciones conocidas y relevantes a este problema son:



De las semi reacciones anteriores, podemos escribir directamente la reacción total, en la forma que se indica:



y, el balance electrónico es:  $[Fe^{+3}] = 2[Hg_2^{+2}]$

### (2.6.3) Algunas consideraciones con relación a las valoraciones potenciométricas:

Estas valoraciones potenciométricas, son utilizadas corrientemente en química analítica por cuanto, los resultados obtenidos son bastante precisos. Es posible, usar el

método visual para la detección del punto final, sin embargo, los métodos potenciométricos para su detección son generalmente de mayor utilidad. En términos generales, el problema en la determinación del error de valoración, cuando un indicador es utilizado, lo discutimos en gran detalle a propósito de las valoraciones ácido-base y, el problema se reduce esencialmente a la obtención de la forma de la curva de valoración. Una vez, que la forma de esta curva es conocida, entonces la diferencia de potencial entre el punto final y el punto de equivalencia es posible convertirla a diferencias en volúmenes y en consecuencia, entregar finalmente un porcentaje asociado con el error de valoración. Para el caso de las valoraciones potenciométricas, es aconsejable conocer el valor aproximado del potencial cuando se alcanza el punto de equivalencia de modo de obtener el mejor resultado con el menor esfuerzo. Para aplicaciones específicas, el lector es referido a las referencias por cuanto este tipo de análisis, no obstante su gran importancia, está fuera de los objetivos de este apunte docente y puede ser encontrado en detalle en una serie de textos especializados en química analítica cualitativa y cuantitativa.

## **(2.7) Elementos de Cinética Química**

Realizamos un análisis preliminar de este problema en la sección (2.1) de este módulo central, donde introdujimos diversos conceptos y modelos utilizados corrientemente en esta área de la físico-química. Tuvimos ocasión de examinar conceptos, tales como: (a) partículas activas e inactivas, (b) etapas e introducción al concepto de mecanismo de reacción, (c) elementos de la teoría de choques (colisiones), (d) catalizadores

e inhibidores, (e)bases y formulación de la ecuación de Arrhenius, (f)posibles clasificaciones de reacciones químicas y, (g)velocidad de reacción.

Los elementos enunciados anteriormente sirven de base para una formulación general de la cinética química y sus aplicaciones diversas en las diversas áreas del conocimiento que cubre la físico-química.

Para cerrar estos elementos formales, consideremos una reacción general de la forma:  $aA + bB + cC + \dots \rightarrow lL + mM + nN + \dots$ , y designemos por  $n_{A_0}, n_{B_0}, n_{C_0}, \dots$ , los números de moles iniciales de A, B, C, ...etc. De esta forma,  $x = n_{A_0} - n_A$  corresponderá al número de moles de A, después de un tiempo t y, por lo tanto  $n_A$  es el número de moles de A que se han transformado, digamos en producto, después de este tiempo. En función de esta línea de argumentación, podemos afirmar que sí A es una sustancia activa, en el sentido de lo formulado en la sección (2.1), entonces, su velocidad de desaparición se puede expresar de la forma que se indica:

$$[41] \quad r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = k \left( \frac{n_{A_0} - x}{V} \right)^p \left( \frac{n_{B_0} - \frac{b}{a}x}{V} \right)^q \left( \frac{n_{C_0} - \frac{c}{a}x}{V} \right)^r x \dots$$

expresión en la cual, los índices; p,q,r,... , corresponden a los orden de reacción con respecto de A, B, C,.. con lo cual  $\gamma = p + q + r + \dots$  corresponderá al orden de reacción total de la reacción química en cuestión. Es interesante, a esta altura de la discusión indicar que el orden de reacción total es un “**dato experimental**”, al igual que los ordenes de reacción individuales por sustancia activa. Adicionalmente, la molecularidad asociada a la reacción:  $m = a + b + c + \dots$ , es la suma de los coeficientes estequiométricos y en consecuencia se

obtiene directamente al equilibrar la reacción química, respetando el Principio de Conservación de las Masas.

Es inmediato inferir que no existe razón alguna para esperar que los valores de orden de reacción total ( $\gamma$ ) y de molecularidad ( $m$ ) coincidan, por lo tanto y, en general la tendencia es tal que:  $\gamma \neq m$ . Una situación de común ocurrencia aparece cuando uno de los reactantes está en exceso, y en consecuencia su concentración prácticamente no varía con el tiempo. Si A está en exceso, entonces  $p = 0$ , y considerando la ecuación química global, el pseudo orden de reacción es:  $\gamma = q + r + \dots$

De igual forma, la experiencia nos indica que las velocidades de transformación y de formación se relacionan por medio de las identidades:

$$[42] \quad -\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = -\frac{r_C}{c} = \dots = +\frac{r_L}{l} = +\frac{r_M}{m} = +\frac{r_N}{n} = \dots$$

Resulta directo argumentar que cualquier propiedad del sistema que varíe con el tiempo, puede ser utilizada, en principio para obtener una ley cinética. En una gran cantidad de situaciones, es más satisfactorio trabajar directamente con las variables obtenidas experimentalmente que realizar las conversiones a unidades correspondientes a masas o a concentraciones. Algunos ejemplos son: (a) en el caso de una reacción en fase gaseosa, la variación de la presión total está relacionada con la completitud de la reacción, (b) en fase líquida, las reacciones pueden estar acompañadas por pequeñas variaciones de volúmenes a medida que transcurre la reacción. De igual forma, otras propiedades físicas, tales como la turbidez, conductividad eléctrica, rotación óptica, el  $pH$  y el número de

octanos, pueden variar con la conversión. También, las variaciones de temperatura pueden ser utilizadas para seguir el desarrollo de una reacción que vaya acompañada de pequeños efectos térmicos; no obstante que la experiencia nos indica que no es conveniente realizar mediciones cinéticas en sistemas no isotérmicos. Una vez identificada la variación de una de las propiedades mencionadas anteriormente, es relativamente directo encontrar una ecuación matemática que se ajuste a los datos obtenidos experimentales y a partir de ésta realizar extrapolaciones convenientes. No obstante, lo señalado sí la propiedad escogida para los estudios cinéticos es inadecuada, entonces la ecuación de ajuste de datos obtenida puede resultar muy compleja de manipular. En consecuencia, se debe buscar el relacionar las constantes resultante de la ecuación cinética con la definición básica de la velocidad de reacción en función de la masa o de la concentración, con un énfasis especial en el orden de la reacción y en su velocidad específica.

Uno de los factores que influye marcadamente en las velocidades de reacción es la temperatura. Como será analizado en el Capítulo de Aplicaciones, presentan un comportamiento excepcional las reacciones químicas complejas o aquellas que se encuentran limitadas por factores físicos, tales como la difusión, la adsorción o la acción especial de catalizadores. Existen una serie, no obstante, de comportamientos identificables con reacciones simples y complejas. En la situación más simple posible, se produce un aumento relativamente rápido de la velocidad de reacción con la temperatura.

En otras situaciones, y en particular, en el caso de reacciones heterogéneas regidas por la resistencia de difusión entre fases, se produce un aumento leve de la velocidad de reacción con la temperatura. En el caso de las reacciones explosivas, al inicio se produce un aumento relativamente rápido de la velocidad con la temperatura y a la temperatura de ignición, la velocidad de reacción tiende a valores muy grandes, todo lo cual se representa

por una recta paralela al eje de las velocidades de reacción. En el caso de las reacciones catalíticas, controladas por la velocidad de adsorción (en las cuales, la cantidad de sustancia adsorbida disminuye a altas temperaturas), al igual que para las reacciones enzimáticas (en las cuales se destruye la enzima a temperaturas altas), se observa, al inicio un aumento leve de la velocidad de reacción llegando a un máximo y posteriormente, un descenso marcado de la velocidad de reacción con la temperatura. En el caso de reacciones, tales como la correspondiente a la oxidación de Carbono complicadas por reacciones secundarias que se hacen más significativas a medida que aumenta la temperatura, se observa un comportamiento más complejo. En efecto, al inicio la velocidad aumenta con la temperatura, llegando a un máximo y después disminuye llegando a un mínimo y finalmente continua aumentando. Finalmente, aparecen situaciones en las cuales, la velocidad de reacción disminuye al elevarse la temperatura. Un ejemplo característico de este comportamiento corresponde a la reacción entre Oxígeno y óxido nítrico, en las cuales se favorece el equilibrio de conversión a temperaturas bajas y adicionalmente la velocidad depende del alejamiento del equilibrio.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, ha sido expresado por expresiones empíricas obtenidas por diversos autores: (a)  $r = aT^m$  (donde, “m” varía entre 6 y 8), (b)  $r = a \exp\left[-\frac{b}{T}\right]$ , expresión propuesta por Hood (1878) y, (c)  $k = \alpha \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$ , donde:  $\alpha$ , es el factor de frecuencia y  $E$  es la energía de activación.

Es interesante enfatizar que, dentro de los pequeños intervalos de temperatura en que suelen efectuarse las mediciones en cinética química, la energía de activación es independiente de la temperatura. Esto puede ser interpretado, suponiendo que la energía de activación es igual al calor de formación de un compuesto intermedio, por cuanto la



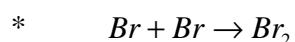
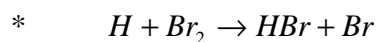
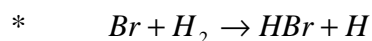
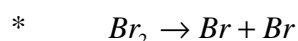
variación con la temperatura de la diferencia de los calores latentes entre los productos y los reactantes suele ser muy pequeña, en las condiciones mencionadas anteriormente. No obstante, a lo señalado en los párrafos anteriores se ha encontrado en algunos casos se ha encontrado un efecto apreciable en la temperatura. De igual forma, también se sabe que la energía de activación depende de la presión, es decir:  $E = E(P, T)$ , sin embargo, la variación en la presión es significativamente menor cuando se compara con las variaciones observadas con la temperatura. En virtud de lo señalado anteriormente, podemos escribir la expresión:

$$[43] \quad E = \frac{\int_{P_1}^{P_2} \int_{T_1}^{T_2} E(P, T) dP dT}{\int_{P_1}^{P_2} \int_{T_1}^{T_2} dP dT}$$

correspondiente, al valor medio de la energía de activación en los intervalos de presión y temperaturas indicados. Una situación interesante, como lo mencionamos en la sección (2.1) corresponde a la presencia de catalizadores, cuyo papel es incrementar la velocidad de reacción, muy probablemente modificando el mecanismo de reacción. Valores obtenidos experimentalmente para energías de activación asociadas a una variedad de reacciones químicas, pueden ser encontradas en las Referencia Generales y Específicas de este Módulo Central. La discusión detallada relacionada con los mecanismos de reacción se entrega en el Capítulo de Aplicaciones y no será objeto de mayor discusión en esta sección. Sin embargo, debemos señalar que la ecuación estequiométrica o química, indica las proporciones en que intervienen las sustancias reaccionantes. No obstante, raramente las reacciones química ocurren en forma simple, es decir en una sola etapa. Así por ejemplo,

la reacción:  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ , sugiere que una molécula de Hidrógeno choca con una molécula de Bromo, originando dos moléculas de Bromuro de Hidrógeno, sin embargo, la realidad es totalmente distinta y existe una notable diferencia conceptual y práctica entre el mecanismo de reacción y la estequiometría de la reacción química, lo cual se debe esencialmente a razones energéticas. Podemos argumentar para todo efecto práctico, que la naturaleza alcanza sus fines con un consumo mínimo de energía, sin importar cuan complicada sea la trayectoria desde los reactantes a los productos. Será, en consecuencia necesario admitir que la reacción más simple de escribir no representa, en la mayoría de los casos lo que ocurre a nivel mecanístico.

Sólo a modo ilustrativo, indiquemos que el mecanismo propuesto para esta reacción es el que se indica a continuación:



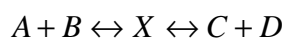
es decir, se sugiere un mecanismo de reacción de cinco etapas que conduce a la reacción global  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ , reacción que se produce en forma tal que el equilibrio químico se alcanza en forma rápida. Un análisis del mecanismo de reacción y la aproximación del estado estacionario, a ser tratado en el módulo de aplicaciones, nos conduce a la ley cinética:

$$[44] \quad \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k_2 \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

en la expresión anterior,  $k_i$  ( $i=1,2$ ) son constantes que contemplan productos de velocidades específicas de reacción para las cinco etapas, sugeridas para explicar la velocidad de formación de Bromuro de Hidrógeno.

Finalmente, examinemos algunos aspectos básicos de la teoría del complejo activado (teoría de las velocidades absolutas de reacción) En esta teoría se le otorga mayor importancia a la naturaleza y propiedades energéticas de las combinaciones temporales de moléculas reaccionantes que se forman entre el momento de la colisión de los reactantes y aquél en el cual aparecen los productos.

Consideremos la reacción química, que se indica a continuación:



expresión en la cual,  $X$  corresponde al complejo intermedio. Las aplicaciones suponen que este complejo está siempre en equilibrio con los reactantes y los productos. De esta forma, la velocidad de reacción es idéntica a la velocidad de disociación del complejo, que a su vez está determinada por su contenido energético. Resulta directo, del Módulo Introductorio, que todas las energías de las sustancias que participan en la reacción, incluido el complejo activado pueden ser expresadas mediante el empleo de funciones de partición. De esta forma, la constante de equilibrio la podemos expresar de la forma que se indica a continuación:

$$[45] \quad K = \frac{[X]}{[A][B]} = \frac{Z_X}{Z_A Z_B} \exp\left[-\frac{E_0}{RT}\right]$$

donde,  $E_0$  es la energía de activación.

Es interesante, enfatizar que en principio, las funciones de partición de todas las moléculas pueden ser determinadas a partir de sus estructuras, con lo cual el problema de la determinación de la velocidad de reacción se reduce simplemente al establecimiento de la estructura molecular del complejo activado. Finalmente, la determinación teórica de la energía de activación no es un problema trivial y, debido a las dificultades matemáticas, los valores obtenidos para reacciones simples, después de una serie de ajustes y modelaciones aparecen como relativamente razonables. Todo esto, ciertamente deja abierta una serie de interrogantes con relación a la validez del método de estimación de estas energía de activación.

## (2.8) Algunos elementos de la físico-química de superficies

Consideremos dos fases separadas por una región interfacial. En la región interfacial (espesor de unos pocos diámetros moleculares.), las propiedades varían constantemente. En este sentido, cualquier superficie trazada al interior de la región interfacial y paralela a las superficies que la delimitan, se denomina fase interfacial, de modo que exhibe área ( $A^\phi$ ) pero no así espesor. La composición de la fase superficial se denota por  $n_i^\phi$  y, se debe entender como igual al número de moles del componente 'i' en la región de la película superficial, dada por la fase. Este parámetro acepta tanto valores positivos como negativo, lo cual se debe a que es posible extender las fases, separadas por esta región hasta la fase interfacial, de modo que ellas sean homogéneas.

De igual forma, podemos definir la concentración superficial en moles por centímetro cuadrado, utilizando la relación:  $c_i^\phi = \frac{n_i^\phi}{A^\phi}$ . De igual forma, la energía superficial  $E^\phi$ , entropía superficial  $S^\phi$ , energía libre superficial  $F^\phi$ , pueden ser definidas empleando un método equivalente al que se emplea al extender las regiones de las fases hasta la superficie, análogo a  $n_i^\phi$ . De igual forma, siempre es posible situar la superficie de separación de modo que:  $c_0^\phi = 0$ . En estas situaciones, cuando se escoge de esta forma la posición de interfase, se argumenta que las concentraciones superficiales  $c_i^\phi$  de los otros componentes corresponden a las concentraciones adsorbidas en la interfase (esta adsorción puede ser positiva o negativa)

Cuando se dispone de un líquido en un vaso: una molécula en el interior del líquido se encuentra sometida a un campo de fuerzas uniforme. Sin embargo una molécula en la superficie del líquido (interfase líquido - aire), se encuentra sometida a una fuerza que la atrae al líquido, la cual no es compensada por las de vapor del líquido con una dispersión mucho mayor. En función de este razonamiento podemos decir que, las superficies líquidas tienden a reducir su superficie a un mínimo posible y de esta forma, vemos que líquidos suspendidos libremente adquieren formas de casquetes esféricos ya que expone un mínimo de superficie al usar esta geometría. Para expandir esta superficie de interfase se deben trasladar moléculas desde el seno del fluido, realizando una fuerza que venza las fuerzas de cohesión del fluido. Así las superficies del líquido poseen energía libre mas elevada que el resto del líquido. Acá se supone que existe una tensión superficial ' $\gamma$ ', la cual actúa en forma paralela a la superficie y, se opone a toda fuerza que intente aumentar

la superficie. Escribamos la identidad:  $dF = \gamma \cdot d\phi$ , en la cual 'dF' es el cambio infinitesimal de energía libre, 'dφ' es el aumento infinitesimal de área.

Ramsay y Shields relacionan la tensión superficial y la temperatura por medio de la identidad:  $\gamma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T - \theta)$ , donde 'M' es el peso molecular, 'ρ' la densidad, 'k' una constante y  $T_c$  la temperatura crítica del líquido. Recordemos que líquidos que satisfacen la regla de Trouton, presentan valores para 'k' de 2,1 aproximadamente.

De igual forma, es posible demostrar que en una superficie líquida curva debe existir una diferencia de presión, siendo mayor la presión en el lado cóncavo que en el convexo. De esta forma, si R es el radio de curvatura de la superficie, se encuentra después de algunas manipulaciones algebraicas:  $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$ . También, es posible encontrar relaciones con la capilaridad, de la expresión anterior. Es directo, encontrar la expresión:

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{r} = gh(\rho - \rho_0)$$

donde 'θ' es el ángulo de mojado del líquido (contacto), cuyo coseno es la razón entre el radio 'r' del tubo que contiene dicho líquido y el radio de curvatura 'R'; 'h' es la altura de la columna de líquido; 'ρ' y 'ρ<sub>0</sub>' son respectivamente la densidad del líquido y del fluido que lo rodea y finalmente 'g' es la constante de gravedad.

Con relación a la conocida isoterma de Gibbs; expresión que relaciona el grado de adsorción y la variación de la tensión superficial de la solución, se efectúan las siguientes consideraciones. Se supondrá un sistema constituido por dos componentes distribuidos en

dos fases de masa, ' $\alpha$ ' y ' $\beta$ ', con una fase superficial ' $\phi$ '. Se supondrá presión, temperatura y composición de las fases constantes. En estas condiciones, la variación de energía libre es:

$$[46] \quad dF = -S^\alpha dT - S^\beta dT + V^\alpha dP + V^\beta dP + \mu_1 dn_1^\alpha + \mu_1 dn_1^\beta + \mu_2 dn_2^\alpha + \mu_2 dn_2^\beta$$

expresión, que se anula a presión, temperatura y composición constante.

Cuando se considera la fase superficial es necesario incluir términos de la forma que se indican:  $dF^\phi = -S^\phi dT + \gamma dA^\phi + \mu_1 dn_1^\phi + \mu_2 dn_2^\phi$  y, a temperatura constante se tiene la relación:  $dF^\phi = \gamma dA^\phi + \mu_1 dn_1^\phi + \mu_2 dn_2^\phi$ . Al integrar esta expresión, obtenemos directamente:  $F^\phi = \gamma A^\phi + \mu_1 n_1^\phi + \mu_2 n_2^\phi$ .

En función de lo anterior, la diferencial completa es:

$$[47] \quad dF^\phi = \gamma dA^\phi + A^\phi d\gamma + \mu_1 dn_1^\phi + n_1^\phi d\mu_1 + \mu_2 dn_2^\phi + n_2^\phi d\mu_2$$

y al comparar con la ecuación anterior [46], nos conduce a la expresión:

$$[48] \quad A^\phi d\gamma = -n_1^\phi d\mu_1 - n_2^\phi d\mu_2$$

y al dividir por  $A^\phi$ , nos conduce a la identidad:

$$[49] \quad d\gamma = -c_1^\phi d\mu_1 - c_2^\phi d\mu_2$$

Al escoger la superficie de separación, de modo que el exceso de un componente (el primero por ejemplo) desaparezca, nos conduce a una expresión de la forma:

$$[50] \quad d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2$$

donde:  $\Gamma_2$  es la concentración adsorbida en la interfase de la segunda componente y por lo tanto, podemos escribir:

$$[51] \quad d\gamma = -RT \cdot \Gamma_2 d \ln a_2$$

$a_2$ , corresponde a la actividad del componente 2.

En el caso particular de la adsorción de gases sobre sólidos, las moléculas colisionan con la superficie, quedándose un cierto tiempo 't' en ella y luego regresan a la fase gaseosa. Algunos ejemplos de sólidos son : Pt, Ni, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Pd. y, de los gases más estudiados encontramos: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Las interacciones pueden ser débiles o fuertes. El tiempo de una interacción se relaciona mediante la ecuación de Frenkel, y se cumplen las relaciones:

$$t = t_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

[52]  $Q : -\Delta H_{adsorción}$   
 $t_0 \approx 10^{-13} \text{ seg}$

Con relación al problema general de la adsorción, existen dos categorías: (a) adsorción física y (b) adsorción química.

En la adsorción física., se observa una débil interacción gas – sólido. Las fuerzas en general son de tipo Van der Waals y el calor de adsorción se mueve en el rango de 1 a 10 Kcal/mol, equivalentes a las de condensación de gases. El sistema es no activado y sus



velocidades de adsorción son altas. La adsorción existe en multicapas y en general, se trata de interacciones intermoleculares de tipo Van der Waals. No existen sitios preferenciales y por tanto, el gas se adsorbe (adsorbato) sobre toda la superficie del sólido (sustrato o adsorbente), lo cual significa que es no específica. Si el gas penetra al interior de la fase sólida se habla de absorción.

En el caso de la adsorción química el calor de adsorción presenta valores altos (del orden de 10 a 200Kcal/mol) y requiere de una energía de activación que produzca.

Lo mencionado anteriormente, se explica en función que las interacciones son enlaces químicos muy fuertes y este hecho determina que el recubrimiento angular se produzca en sitios preferenciales, generando una monocapa. Las velocidades de la adsorción son bastante menores respecto al caso de adsorción física.

En condiciones normales, es posible encontrar sólidos con sustancias adsorbidas producidas por gases atmosféricos. Es necesario limpiar una superficie por medio de alto vacío, erosionarlo con iones de Argón o bien romper un cristal bajo vacío para proporcionar las condiciones deseadas.

Es interesante introducir el concepto de isoterma de adsorción, el cual permite estudiar a temperatura constante, la cantidad de gas que se adsorbe sobre la superficie de un sólido en función de la presión del gas en el equilibrio. El modelo mas simple es el de la isoterma de Henry, el cual es muy útil si se trabaja a presiones de adsorbato bajas. El número de colisiones entre moléculas de gas y la superficie del sólido se calcula, a partir de la teoría cinética de gases. De esta forma, el número de choques por segundo y por centímetro cuadrado, 'b', está dado por:

$$[53] \quad b = \frac{NP}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot RT}},$$

donde: N es el número de Avogadro, P es la presión del adsorbato, m es el peso molecular, R es la constante de los gases y T indica la temperatura.

El sistema puede tender a un equilibrio en el cual se cumpla que la tasa de moléculas adsorbidas sea igual a la tasa de moléculas desorbidas.

La frecuencia de desorción, 'v', se define como:  $v = \frac{1}{t}$ . Si S es el número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie, se cumple que:  $b = vS \Leftrightarrow S = bt$

Adicionalmente, si suponemos que el calor de adsorción es invariante en toda la superficie, es posible definir las magnitudes:

$$[54] \quad \begin{aligned} S &= \frac{NP}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot RT}} t_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \\ W &= \frac{N}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot RT}} t_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \\ S &= WP \end{aligned}$$

determinando una relación lineal entre 'S' y 'P', correspondiente a la isoterma de Henry.

Los errores del modelo anterior, radican en el supuesto de una superficie homogénea desde un punto de vista energético. De igual forma a presiones altas, la adsorción no es infinita ya que el área es finita, existiendo sitios pre-ocupados. La forma usual de representación de una isoterma es relacionando el volumen adsorbido versus la presión (una manera simple de relacionar el parámetro 'S' con dicho volumen es utilizando la ecuación de gases ideales). Modelos más elaborados que el anterior, es el

correspondiente a la fisioadsorción, el cual fue desarrollado por Brunauer – Emmett – Teller (modelo BET)

Una aplicación de importancia para este modelo consiste en la determinación del área de un sólido, lo cual se realiza utilizando como adsorbato nitrógeno (u otro gas inerte) a una temperatura de  $-195^{\circ}\text{C}$ . Esta isoterma se base en supuestos tales como el aceptar una superficie en la cual ocurra adsorción en multicapas energéticamente homogéneas, de modo que exista una fracción  $\theta_0$ , no ocupada, una fracción  $\theta_1$ , ocupada por una capa de moléculas, otra fracción  $\theta_2$  ocupada por 2 capas de moléculas y así sucesivamente, hasta una fracción hipotética  $\theta_i$  ocupada por ‘i’ capas de moléculas. El tiempo que permanece adsorbido una molécula sobre cualquiera de las capas en cuestión es el mismo, pero diferente al tiempo que permanece sobre la superficie, así:  $t_1 = t_2 = t_3 = t_i \neq t_0$

El sistema puede lograr el equilibrio de modo que todas las fracciones  $\theta_i$  son constantes. A considerar, a  $d_0$ , como el número de moléculas que cubren  $1 \text{ cm}^2$  de superficie en forma de monocapa, entonces el número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie ‘d’ será:

$$[55] \quad d = d_0 \sum_{i=1}^{\infty} i \theta_i$$

además, se sabe que:

$$[56] \quad \theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i$$

sin embargo,  $\theta_0$  debe ser constante y por tanto debe cumplirse la relación:

$$[57] \quad b\theta_0 = v_0 d_0 \theta_1$$

$$\text{con } v_0 = 1/t_0$$

Para  $\theta_1$  constante se debe cumplir:

$$[58] \quad b\theta_0 + v_1 d_0 \theta_2 = b\theta_1 + v_0 d_0 \theta_1$$

Al combinar, las relaciones [57] y [58], obtenemos la identidad:

$$[59] \quad b\theta_1 = v_1 d_0 \theta_2$$

y al ser generalizada al nivel i-ésimo, obtenemos:

$$[60] \quad \begin{aligned} b\theta_{i-1} &= d_0 v_{i-1} \theta_i \\ v_{i-1} &= 1/t_{i-1} \\ d_0 \theta_i &= b\theta_{i-1} t_{i-1} \end{aligned}$$

En consideración a que todos los valores de  $t_i$  son iguales salvo para  $t_0$ , se puede definir  $x = \frac{bt_i}{d_0}$ , con lo cual podemos escribir:

$$[61] \quad \theta_1 = x\theta_0 \frac{t_0}{t_1}$$

$$\theta_2 = x\theta_1$$

$$\theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta_1$$

$$\theta_i = x^{i-1}\theta_1 = x^{i-1}x\theta_0 \frac{t_0}{t_1} = x^i\theta_0 \frac{t_0}{t_1}$$

Se sabe además que

$$[62] \quad d = d_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i \theta_0 \frac{t_0}{t_1}$$

y que se cumple:

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} x^i \theta_0 \frac{t_0}{t_1}$$

$$[63] \quad \theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{t_0}{t_1} \sum_{i=1}^{\infty} x^i}$$

todo lo cual nos conduce, después de una serie de manipulaciones aritméticas a la identidad:

$$[64] \quad d = \frac{d_0 \frac{t_0}{t_1} \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + \frac{t_0}{t_1} \sum_{i=1}^{\infty} x^i} = \frac{d_0 \frac{t_0}{t_1} x}{(1-x) \left(1 - x + \frac{t_0}{t_1} x\right)}$$

y por lo tanto:

$$[65] \quad \frac{d}{d_0} = \frac{\frac{t_0}{t_1} x}{(1-x) \left(1 - x + \frac{t_0}{t_1} x\right)}$$

Considerando que:  $x = \frac{bt_i}{d_0}$  y  $b = \frac{NP}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot RT}}$

Se define 'q' como:

[66]

$$q = \frac{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot RT}}{N \cdot t_1} d_0$$

$$x = \frac{P}{q}$$

$$d/d_0 = \frac{t_0 / P / q}{\left(1 - P/q\right) \left(1 - P/q + t_0 / P / q\right)}$$

Esta relación es válida para un centímetro cuadrado, sin embargo puede ser generalizada para todo el sólido, definiendo  $V_m$  como el volumen de gas necesario para cubrir con una monocapa toda la superficie. Se define además  $V_{ads}$  como el volumen adsorbido sobre la superficie. Esta relación es válida para un centímetro cuadrado, sin embargo puede ser generalizada para todo el sólido, definiendo  $V_m$  como el volumen de gas necesario para cubrir con una monocapa toda la superficie y, se introduce  $V_{ads}$ , como el volumen adsorbido sobre la superficie, se logra la identidad:

[67]

$$V_{ads}/V_m = \frac{t_0/P/q}{\left(1 - P/q\right)\left(1 - P/q + t_0/P/q\right)}$$

Sabemos que en el límite, cuando  $P \rightarrow P_0$ ,  $V_{ads} \rightarrow \infty$ , de modo que “q” debe igualarse a  $P_0$ , con lo cual se cumple:

[68]

$$V_{ads} = \frac{V_m t_0/P}{(P_0 - P)\left(1 + \left(t_0/t_1 - 1\right)P/P_0\right)}$$

Al remplazar  $t_0/t_1 = C$ , se logra la expresión:

$$[69] \quad \frac{p}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Finalmente se puede obtener una relación del área específica de un sólido, empleando la expresión:

$$[70] \quad A = \frac{V_m^s \cdot P^s \cdot N \cdot a}{R \cdot T^s \cdot M \cdot 10^{20}} \left[ \frac{m^2}{g} \right]$$

donde:

- $P^s$ : presión estándar (1 atm)
- $V_m^s$ : volumen de gas necesario para formar la monocapa en condiciones estándar
- $T^s$ : temperatura estándar (273 °K)
- $R$ : constante de los gases ( $82 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ )
- $N$ : número de avogadro
- $A$ : área proyectada por molécula de  $N_2$  adsorbida ( $16,26 \text{ \AA}^2$ )
- $M$ : masa del sólido en gramos

Adicionalmente, Langmuir (1918), supuso una superficie de sólido uniforme, en la cual no existe interacción entre las moléculas adsorbidas y donde éstas se encuentran localizadas en posiciones definidas específicas. Este tipo de adsorción daría lugar solamente a una monocapa. Si se define  $\theta$  como la fracción de sitios de adsorción ocupadas por el gas en el equilibrio, tenemos, entonces que la velocidad de desorción, que corresponde al número:  $k_d \cdot \theta \cdot N$  de moléculas adsorbidas (con  $k_d$  constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura) se iguala a la velocidad de adsorción  $k_a \cdot P \cdot (1 - \theta)N$ , con  $k_a$  constante, lo cual nos permite despejar  $\theta$ :

[71]

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right)P}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right)P} = \frac{cP}{1 + bP}$$

$$\text{con } c = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)$$

Escribamos:



$$[72] \quad \theta = V/V_m$$

donde, V es el volumen adsorbido a la presión P y  $V_m$  es el volumen adsorbido en el límite de alta presión (situación en la cual, la monocapa ocupa toda la superficie), se obtiene la identidad:

$$[73] \quad V = \frac{bP}{1 + cP}$$

con  $b = V_m c$

Esta isoterma funciona bastante bien para una gran cantidad de casos de quimi-adsorción.

La isoterma de Langmuir, puede ser formulada de otras formas distintas al modificar algunos supuestos. En efecto, si suponemos dos gases A y B con adsorción no disociativa, sobre el mismo sustrato se obtiene:

$$[74] \quad \theta_A = \frac{c_A P_A}{1 + c_A P_A + c_B P_B} \quad \text{y} \quad \frac{V}{V_m} = \frac{c_A P_A + c_B P_B}{1 + c_A P_A + c_B P_B}$$

En cambio si se tiene una especie que se disocia al adsorberse tal que  $A^2 \leftrightarrow 2A$  obtenemos la expresión:

$$[75] \quad \theta = \frac{\sqrt{cP}}{1 + \sqrt{cP}}$$

Freundlich, propone una isoterma de carácter empírico que funciona bastante bien a presiones medianas (en forma más satisfactoria que la de Langmuir), la cual es corrientemente utilizada en la adsorción de los solutos de disoluciones líquidas sobre sólidos:

$$[76] \quad V = kP^n$$

donde, 'k' y 'n' constantes.

Aplicaciones diversas se encuentran en el módulo de aplicaciones y detalles técnicos en las referencias generales y específicas de este módulo.

## REFERENCIAS

### **-Referencias Generales:**

1.-Electrochemical Methods

A.J.Bard, L.R.Faulkner

JOhn Wiley and Sons, INC, 1980

2.-)Química: Reacciones, Estructuras y Propiedades

C.R.Dillard, D.E.Golberg

Fondo Educativo Interamericano, S.A, 1977

3.-)Físico-Química. Volúmenes 1 y 2. Cuarta Edición.

Ira Levine, INC, 1996

4.-)Termodinámica y Estadística. Propiedades Térmicas de la Materia. Volumen 2.

W.Kauzmann

Editorial Reverté, S.A, 1967

5.-)Fundamentos de Cinética Química

S.R.Logan

Addison Wesley Longman, 1996

6.-)Fundamentoa sw Termodinámica

O.Levenspiel

Prentice Hall Hispanoamericana, S.A, 1997

### **-Referencias Específicas:**

7.-)Cinética de Reacciones Químicas

S.M. Walas

McGraw Hill Book, INC, 1959

8.-)Análisis Químico Cuantitativo. Tercera Edición.

R.B.Fisher, D.G.Peters

Editorial Interamericana, S.A, 1970

9.-)Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach

J.N.Butler

Addison Wesley Publishing, Co, INC, 1964