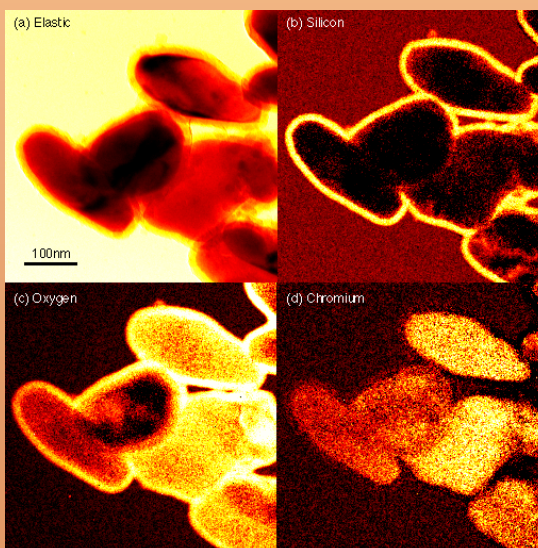
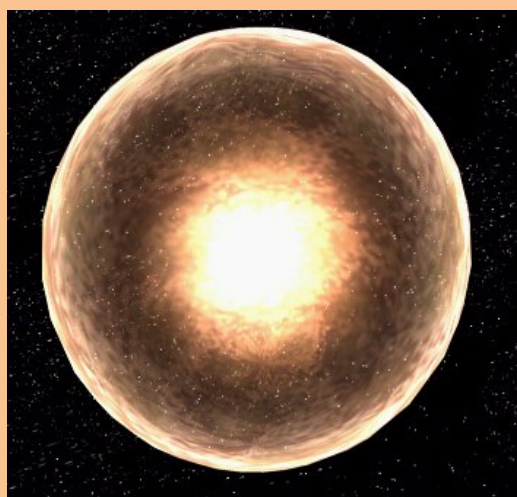




UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE MADRID
E.T.S. INGENIEROS DE MINAS



Departamento de Ingeniería Química y Combustibles



QUÍMICA FÍSICA

Ángel Cámara Rascón
Javier García Torrent
José María Montes Villalón
Enrique Querol Aragón

Segunda Edición
Madrid, 2006



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
E.T.S. INGENIEROS DE MINAS
Departamento de Ingeniería Química y Combustibles

QUÍMICA FÍSICA

José María Montes Villalón
Ángel Cámara Rascón
Javier García Torrent
Enrique Querol Aragón

Madrid, 2006

ÍNDICE

<u>Capítulo</u>	<u>Materia</u>	<u>Página</u>
1	NOCIONES PREVIAS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA	
	1.1. Introducción	1.1
	1.2. Movimientos moleculares	1.2
	1.3. Cuantización	1.2
	1.4. Microestados y distribuciones	1.3
	1.5. Entropía y desorden	1.7
	1.6. Cambios de fase	1.9
	1.7. Entropía, espontaneidad e irreversibilidad	1.11
	1.8. Reacciones químicas	1.13
2	MODELOS ESTADÍSTICOS	
	2.1. Introducción	2.1
	2.2. El problema de la discernibilidad	2.2
	2.3. El modelo de Bose-Einstein	2.3
	2.4. Utilización del logaritmo de Ω	2.4
	2.5. Aproximación de Stirling	2.5
	2.6. Distribución más probable	2.7
	2.7. Fluctuaciones	2.9
	2.8. Límite clásico	2.10
3	TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA	
	3.1. Postulado de Boltzmann	3.1
	3.2. Significación termodinámica de α y β	3.5
	3.3. Función de partición	3.7
	3.4. Expresiones de las funciones de estado	3.8
	3.5. Equilibrio químico	3.12
4	EL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA	
	4.1. Cálculo de entropías	4.1
	4.2. Modelo cristalino	4.2
	4.3. Entropías en el cero absoluto	4.5
	4.4. Entropías según el Tercer Principio	4.6
	4.5. Inaccesibilidad del cero absoluto	4.8

5	QUÍMICA DE SUPERFICIES	
	5.1. Generalidades	5.1
	5.2. Superficies líquidas	5.1
	5.3. Termodinámica de las interfases	5.3
	5.4. Adsorción de gases por sólidos	5.6
	5.5. Isoterma de adsorción de Langmuir	5.7
	5.6. Adsorción de solutos por sólidos	5.9
	5.7. Fenómenos eléctricos en las interfases	5.10
6	SISTEMAS DISPERSOS	
	6.1. Introducción	6.1
	6.2. Conceptos fundamentales	6.2
	6.3. Solvatación y estabilidad	6.5
	6.4. Fenómenos reológicos	6.6
7	FUNDAMENTOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA	
	7.1. Introducción	7.1
	7.2. Orden, mecanismo y molecularidad	7.5
	7.3. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción	7.7
	7.4. Teoría de las velocidades absolutas	7.10
	7.5. Reacciones iónicas. Efecto salino primario	7.14
	7.6. Reacciones monomoleculares	7.16
	7.7. Fotoquímica	7.18
8	CINÉTICA FORMAL	
	8.1. Introducción	8.1
	8.2. Reacciones de primer orden	8.1
	8.3. Reacciones de segundo orden	8.3
	8.4. Reacciones de tercer orden	8.5
	8.5. Período de semirreacción	8.6
	8.6. Reacciones opuestas	8.7
	8.7. Reacciones consecutivas	8.8
	8.8. Equilibrio radiactivo	8.11
	8.9. Reacciones simultáneas	8.12
	8.10. Reacciones en cadena	8.13
	8.11. Cadenas ramificadas. Reacciones explosivas	8.16
	8.12. Explosiones térmicas	8.18
	8.13. Reacciones exotérmicas, explosiones térmicas y reacciones fuera de control en fases condensadas	8.20

9	CATÁLISIS	
9.1.	Conceptos fundamentales	9.1
9.2.	Mecanismo básico de la catálisis	9.2
9.3.	Catálisis homogénea	9.3
9.4.	Catálisis ácido-base	9.4
9.5.	Catálisis heterogénea	9.5
9.6.	Catalizadores sólidos	9.7
9.7.	Cinética de un reactivo sobre una superficie sólida	9.9
9.8.	Cinética de dos reactivos sobre una superficie sólida	9.10
9.9.	Influencia de la adsorción de los productos	9.12
10	FENÓMENOS ELECTROLÍTICOS	
10.1.	Introducción	10.1
10.2.	Fenómenos electrolíticos irreversibles	10.1
10.3.	Potencial de descomposición	10.4
10.4.	Sobretensión	10.8
10.5.	Termodinámica de sistemas cargados eléctricamente	10.10
10.6.	Sobretensión de activación	10.13
10.7.	Pasividad electroquímica	10.18
10.8.	Corrosión	10.20
10.9.	Prevención de la corrosión	10.23

CAPITULO 1

NOCIONES PREVIAS DE MECANICA ESTADISTICA

§ 1.1. Introducción

La Termodinámica Clásica se aplica tomando como partida unos pocos postulados o principios fundamentales y no requiere formular ninguna hipótesis acerca de la constitución y estructura íntima de los sistemas investigados. Ahora vamos a ver que es posible seguir un camino muy diferente, tomando precisamente como punto de partida dicha estructura íntima, con la ayuda de la Mecánica Cuántica y de la Mecánica Estadística.

La Mecánica Cuántica permite analizar el comportamiento de los sistemas formados por un pequeño número de partículas, tales como átomos o moléculas (sistemas *microscópicos*). El estudio del comportamiento mecánico detallado de los sistemas *macroscópicos*, que están formados por cantidades enormes de partículas, requeriría un número tal de variables y ecuaciones que sería completamente inabordable a escala humana. Por otra parte, ese análisis detallado carecería de interés real, ya que lo que se precisa conocer es un conjunto de funciones de estado globales o macroscópicas (energía interna, entropía, ...) y no interesa un conocimiento mecánico pormenorizado del movimiento de cada una de las partículas que constituyen el sistema.

La Termodinámica Clásica maneja propiedades (calores molares, entalpías de formación, ...) y relaciones funcionales (ecuaciones de estado, ...) que han de serle proporcionadas como datos característicos del sistema investigado. La Termodinámica puede únicamente formular relaciones entre unas y otras, que son muy útiles para detectar eventuales fallos o contradicciones en los datos. Es razonable esperar que tales propiedades y relaciones dependan del comportamiento de las partículas que constituyen el sistema y de la forma en que estén estructuradas. La Mecánica Cuántica permite atacar esta cuestión, pero no es suficiente, ya que sólo proporciona información de tipo mecánico. Para traducir esta información mecánica detallada, o microscópica, a un conjunto reducido de variables termodinámicas o macroscópicas se precisa un tratamiento estadístico adecuado y ése es precisamente el objeto de la Mecánica Estadística.

Con la ayuda de la Mecánica Cuántica y la Mecánica Estadística se pueden abordar los siguientes temas:

- Determinación teórica de *propiedades termodinámicas y ecuaciones de estado*.
- Cálculo de *entropías absolutas*.
- Teoría de los *estados de agregación de la materia*.

Estos planteamientos proporcionan, además, un punto de vista radicalmente diferente para el tratamiento de cuestiones ya tratadas en Termodinámica, lo cual contribuye a facilitar una comprensión más profunda y completa de su significado. En este capítulo vamos a realizar una presentación elemental, que se desarrollará con más rigor en los sucesivos.

§ 1.2. Movimientos moleculares

Las moléculas de un gas están chocando constantemente entre ellas y con las paredes del depósito que lo contiene, pero cada molécula se mueve la mayor parte del tiempo lejos de otras y, en consecuencia, con bastante libertad. Las moléculas de un cuerpo condensado (sólido o líquido) se mantienen juntas gracias a las fuerzas intermoleculares. Estas mismas fuerzas actúan en los gases, pero su efecto es mucho menos importante porque las distancias intermoleculares medias son muy grandes. Por ejemplo, a **100°C** y **1 atm**, un mol de vapor de agua ocupa un volumen de unos **30 litros**, mientras que un mol de agua líquida en las mismas condiciones, *en equilibrio con el vapor*, ocupa unos **20 cm³**. A esto se debe que, a presiones moderadas, las propiedades de los gases se puedan calcular con bastante aproximación suponiendo que las fuerzas intermoleculares son nulas (gas ideal).

Las moléculas pueden experimentar tres formas de movimiento:

- *Traslación*. Sus centros de gravedad se mueven respecto del recipiente que las contiene.
- *Rotación*. Giran alrededor de ejes que pasan por sus centros de gravedad.
- *Vibración*. Se deforman y recuperan con un cierto ritmo o frecuencia, ya que los enlaces entre los átomos no son completamente rígidos.

No todos estos *modos* son siempre posibles. Los átomos de los gases nobles, por ejemplo, que se mueven libremente sin formar moléculas, sólo pueden experimentar la translación.

§ 1.3. Cuantización

Todos estos modos de movimiento están *cuantizados*: Las moléculas pueden existir en ciertos estados de energías definidas (estados cuánticos moleculares), lo mismo que los electrones de los átomos y moléculas, pero con los niveles energéticos mucho

menos espaciados. Los espaciados entre los niveles energéticos de los diversos modos de movimiento verifican, en general:

Electrónico > Vibración > Rotación > Traslación.

Los niveles energéticos de traslación están muy juntos, tanto más cuanto mayor sea el volumen del recipiente y cuanto más pesadas sean las moléculas. El espaciado entre los niveles electrónicos es tan grande que, a temperaturas moderadas, la inmensa mayoría de las moléculas se encuentran en el estado fundamental, de menor energía. A dichas temperaturas, los choques intermoleculares sólo son capaces de excitar los modos de vibración, rotación y traslación. La excitación electrónica sólo se suele producir por absorción de radiación electromagnética del espectro visible o de sus proximidades.

Pueden existir *estados cuánticos distintos con un mismo valor de la energía*. Cuando esto ocurre, se dice que el nivel energético correspondiente está *degenerado* y el número de estados cuánticos de igual energía asociados se denomina *degeneración* o *multiplicidad* del nivel.

§ 1.4. Microestados y distribuciones

Como los sistemas ordinarios están formados por cantidades grandísimas de moléculas y cada una de ellas tiene acceso a muchos estados cuánticos, existen muchísimas formas de repartir la energía del sistema entre sus moléculas. Cada una de estas formas se denomina *microestado* del sistema. *Se representa por Ω_{tot} el número total de microestados que corresponden a unos valores dados del número N de moléculas, el volumen V y la energía interna U del sistema*. Una vez fijados N , V y U , Ω_{tot} mide el número de combinaciones distintas posibles de estados cuánticos moleculares. Es importante observar que, en estas condiciones, el sistema estará *aislado*, ya que no puede intercambiar materia ni energía con el ambiente.

Dado que en un mol hay del orden de 10^{24} moléculas, se comprende que Ω_{tot} ha de ser muy elevado. Como veremos más adelante (§ 3.1) y con el fin de formarnos una idea de su orden de magnitud, indicaremos que para un mol de un gas monoatómico - en el que los únicos movimientos moleculares posibles son los de traslación -, Ω_{tot} vale aproximadamente 10 elevado a 10^{24} , que es un número enorme (¡su logaritmo decimal es del orden de 10^{24} !). Esto no debe sorprender, dado lo poco espaciados que están los niveles energéticos de traslación y la cantidad tan grande de moléculas entre las que ha de repartirse la energía del sistema. Hecha abstracción de las dificultades que pueda tener su determinación, lo importante es comprender que Ω_{tot} es una *magnitud característica* de todo sistema en el que estén determinados N , V y U .

Todos los microestados accesibles de un sistema aislado son igualmente probables. Esto equivale a decir que, si hiciésemos una observación instantánea del sistema en un cierto momento, sería tan probable encontrarlo en un microestado determinado como en cualquier otro. La probabilidad de que se encuentre en un microestado dado es la misma para todos e igual a $1/\Omega_{\text{tot}}$. Este hecho requiere la

existencia de algún mecanismo que facilite el paso libre de unos microestados a otros. En el caso de un gas, ese mecanismo es provisto por los choques intermoleculares, los cuales aseguran un reparto rápido de la energía entre los estados cuánticos de los movimientos moleculares. No siempre es esto tan fácil; por ejemplo, en el caso de la sílice amorfa a bajas temperaturas, los microestados del SiO_2 cristalino son prácticamente inaccesibles a causa de la extremada lentitud de la difusión en estado sólido. Por lo tanto, a bajas temperaturas, la sílice amorfa o vítrea tenderá a permanecer en tal estado y no se producirá una conversión apreciable en cuarzo cristalino. En general, la igualdad de probabilidades se dará entre los *microestados accesibles* al sistema, en el estado en que se encuentre y con las restricciones a que esté sometido.

Otra noción importante es la de *distribución*. Supongamos que las moléculas que constituyen el sistema tienen acceso a los niveles energéticos $u_0, u_1, u_2, \dots, u_i, \dots$, cuyas multiplicidades respectivas son $g_0, g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$. Todo conjunto $N_0, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$, que determina los *números de ocupación* o números de moléculas en los niveles, define una *distribución*. Como veremos enseguida con un ejemplo, una misma distribución puede ser realizada por varios microestados distintos y será tanto más probable cuantos más microestados le correspondan. El número de microestados asociados con una distribución se denomina *peso estadístico* Ω de la misma. El peso estadístico Ω es un número natural que, como mínimo, vale la unidad. Como consecuencia de esta definición, es evidente que el *peso estadístico total* Ω_{tot} será igual a la suma de los pesos estadísticos de todas las distribuciones de iguales N, V y U .

Un ejemplo simplificado facilitará la comprensión de todo lo anterior. Aunque los sistemas usuales están formados por cantidades del orden de 10^{24} moléculas, para simplificar el análisis vamos a considerar un gas ideal constituido por sólo 4 moléculas, que pueden encontrarse en 4 niveles energéticos de energías 0, 1, 2 y 3 unidades arbitrarias "ue" (fig. 1.4.1). Las multiplicidades respectivas de dichos niveles son 1, 2, 3 y 4. Esto significa que hay un estado cuántico de energía 0 ue, dos de energía 1 ue, tres de energía 2 ue y cuatro de energía 3 ue. Por tratarse de un gas ideal, las moléculas no ejercen interacción mutua alguna, de modo que la energía interna total U del sistema es sencillamente la suma de las energías moleculares u_i .

u	Estados cuánticos				g
3	▬	▬	▬	▬	4
2	▬	▬	▬		3
1	▬	▬			2
0	▬				1

Figura 1.4.1

Supongamos que la energía interna U del sistema va tomando los valores **0, 1, 2, 3 y 4 ue**. Vamos a investigar, en primer lugar, cómo se repartirán las **4** moléculas entre los **4** niveles para cada uno de los valores de la energía total. En la tabla 1.4.1 se resumen los casos posibles. Se aprecia cómo va aumentando el número de distribuciones posibles conforme crece la energía total del sistema.

Tabla 1.4.1

Distribuciones posibles

Energía interna total U (ue)	Números de ocupación			
	Niveles: 0 1 2 3			
	Multiplicidades: 1 2 3 4			
0	4	0	0	0
1	3	1	0	0
2	2	2	0	0
	3	0	1	0
3	1	3	0	0
	3	0	0	1
	2	1	1	0
4	0	4	0	0
	2	0	2	0
	1	2	1	0
	2	1	0	1

Ahora tenemos que calcular el número de microestados que corresponden a cada distribución. Para ello empezaremos por determinar el número de formas ω_i distintas en que pueden distribuirse las moléculas de cada nivel entre los estados cuánticos del mismo. Hay que tener presente que las moléculas son idénticas y, por tanto, *indiscernibles*, así que lo único que distingue unos microestados de otros es *cuántas* moléculas hay en cada estado. Carece de sentido preguntarse *cuáles*.

Si $g_i = 1$, sólo existe una forma de estar en ese nivel, cualquiera que sea el número de moléculas que lo ocupan.

Si $g_i = 2$, en la tabla que sigue se resumen las formas posibles, representadas por pares "ab", en los que la primera cifra "a" indica el número de moléculas en uno de los dos estados cuánticos y "b" el que hay en el otro:

$g_i = 2$	N_i	formas	ω_i
	1	10, 01	2
	2	20, 11, 02	3
	3	30, 21, 12, 03	4
	4	40, 31, 22, 13, 04	5

Cuando $g_i = 3$, sólo necesitamos considerar los casos en que N_i valga 1 ó 2, tal como se aprecia en la tabla 1.4.1. Ahora se representan las formas mediante ternas "abc":

$g_i = 3$	N_i	formas	ω_i
	1	100, 010, 001	3
	2	200, 110, 101, 011, 020, 002	6

Y si $g_i = 4$, sólo se da el caso $N_i = 1$:

$g_i = 4$	N_i	formas	ω_i
	1	1000, 0100, 0010, 0001	4

Finalmente, con la ayuda de los resultados anteriores, podemos determinar los pesos estadísticos de las diversas distribuciones. En una distribución cualquiera, cada forma de las ω_i de un nivel energético dado se podrá asociar con cada una de las ω_j de otro nivel cualquiera, de modo que habrá $\omega_i \omega_j$ formas combinadas. Extendiendo el razonamiento a todos los niveles, el peso estadístico Ω de la distribución considerada será igual al producto $\omega_0 \omega_1 \omega_2 \omega_3$, tal como se detalla en la tabla 1.4.2.

En la tabla 1.4.2 se aprecia un aumento acusado de Ω_{tot} con la energía interna total U del sistema. Esto se debe al número creciente de microestados que se origina al hacerse accesibles niveles energéticos cada vez más elevados. Por otra parte, se observa que, aunque todos los microestados sean igualmente probables, se pueden agrupar en distribuciones realizadas por diversos números de microestados y, por consiguiente, de pesos estadísticos diferentes. La *distribución más probable* será, evidentemente, aquella

a la que correspondan más microestados. Como veremos más adelante, debido a las cantidades tan elevadas de moléculas que forman los sistemas usuales, el peso estadístico de la distribución más probable es enormemente mayor que el de cualquiera otra que se desvíe de ella, aunque sea muy poco. Por este motivo, en todo examen "microscópico" del sistema, es muchísimo más probable encontrarlo en un microestado perteneciente a la distribución más probable que en cualquier otro. Prácticamente se dará siempre la distribución más probable.

Tabla 1.4.2

Distribuciones y pesos estadísticos

Energía interna total U	Distribuciones $u_i : 0 \ 1 \ 2 \ 3$ $g_i : 1 \ 2 \ 3 \ 4$	ω_i	Ω	Ω_{tot}
0	4 0 0 0	$1 \times 1 \times 1 \times 1 = 1$		1
1	3 1 0 0	$1 \times 2 \times 1 \times 1 = 2$		2
2	2 2 0 0 3 0 1 0	$1 \times 3 \times 1 \times 1 = 3$ $1 \times 1 \times 3 \times 1 = 3$		6
3	1 3 0 0 3 0 0 1 2 1 1 0	$1 \times 4 \times 1 \times 1 = 4$ $1 \times 1 \times 1 \times 4 = 4$ $1 \times 2 \times 3 \times 1 = 6$		14
4	0 4 0 0 2 0 2 0 1 2 1 0 2 1 0 1	$1 \times 5 \times 1 \times 1 = 5$ $1 \times 1 \times 6 \times 1 = 6$ $1 \times 3 \times 3 \times 1 = 9$ $1 \times 2 \times 1 \times 4 = 8$		28

§ 1.5. Entropía y desorden

La noción elemental de entropía se suele asociar con el *desorden espacial* de un sistema y con la tendencia a su aumento espontáneo. Existen muchos ejemplos que ilustran esta idea: la expansión libre de un gas en un depósito inicialmente vacío, el aumento de desorden en nuestra mesa de trabajo, la dispersión de contaminantes en una masa de agua, etc...

No obstante, también hay procesos en los que las cosas no están tan claras. Supongamos, por ejemplo, que calentamos un mol de un gas ideal puro en un depósito rígido de volumen constante. La Termodinámica indica que su entropía aumenta y podría afirmarse que el desorden también, ya que aumentan las velocidades moleculares, pero el *desorden espacial* de las moléculas del gas es, en rigor, exactamente el mismo en ambos casos. La noción elemental anterior resulta, pues, insuficiente.

En realidad, la entropía es una función monótona creciente (logarítmica, como veremos) del número de formas, o microestados, en que un sistema puede existir. Como hemos visto, cada microestado corresponde a *un reparto posible de la energía interna del sistema entre las moléculas que lo componen*. Apliquemos esta idea al gas ideal considerado en el ejemplo del § 1.4, cuyas 4 moléculas pueden tomar los estados cuánticos representados en la figura 1.1. Nos encontramos, por tanto, con un sistema constituido por $N = 4$ moléculas, contenido en un depósito de volumen determinado V y con una energía interna U dada. La energía mínima posible del sistema es nula y en ese estado todas las moléculas han de encontrarse en su nivel más bajo, de energía u_0 nula. Como hemos visto en el § 1.4 y se indica en la tabla 1.4.2, en ese caso es $\Omega_{\text{tot}} = 1$. Por tanto, la energía interna del gas sólo puede distribuirse de una forma entre sus moléculas.

Si se aumenta la energía interna U del gas a **1 ue**, Ω_{tot} vale **2** y, en consecuencia el gas podrá tener dicha energía interna de dos formas (dos microestados). Al seguir aumentando la energía a **2, 3, 4 ue...**, Ω_{tot} va tomando los valores **6, 14, 28, ...** Este crecimiento del número de microestados ocasiona un incremento progresivo de la entropía del gas. Además, la energía cinética media molecular va creciendo, lo que equivale a decir que la temperatura del gas sube. Cuanto más energía se absorbe, tantas más formas de almacenarla tiene el sistema; por eso, *siempre que se calienta un sistema, aumenta su entropía*. En el cero absoluto, la entropía es nula.

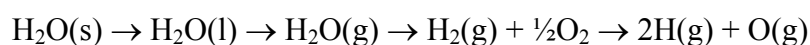
Todo lo anterior ilustra que *la entropía no depende fundamentalmente del desorden espacial, sino del número de formas en que el sistema puede almacenar su energía, o número total de microestados accesibles*. Como es frecuente que, cuando aumenta el número de microestados, también aumente el desorden espacial, se tiende a asociar éste con la entropía. Para ilustrar una situación de este tipo con un ejemplo sencillo, volvamos al gas simplificado de **4** moléculas y reduzcamos el volumen que lo contiene. La Mecánica Cuántica demuestra que los niveles energéticos permitidos suben y sus separaciones aumentan. Supongamos que los valores se duplican y la nueva sucesión es **0, 2, 4, 6 ue...**, con las mismas multiplicidades de la figura 1.4.1, de modo que podremos utilizar de nuevo la tabla 1.4.2 sin más que multiplicar por **2** los valores de energía interna U que aparecen en la primera columna. En el caso anterior vimos que **4** unidades de energía se podían almacenar de **28** formas diferentes. Ahora, al duplicarse las energías de los estados cuánticos, esa misma energía interna podrá almacenarse sólo de **6** formas. Luego, *al reducir el volumen a energía interna constante, disminuye la entropía*. Lo contrario ocurre cuando un gas se expande a energía interna constante: El mayor volumen final hace que los niveles energéticos se aproximen, lo que ocasiona un aumento en el número de microestados y la entropía. El desorden espacial también aumenta.

Vemos, por tanto, que el aumento de entropía suele ir acompañado por un mayor desorden espacial, pero éste no es el motivo del aumento de entropía, sino que ambos se deben a una misma causa. Además, los aumentos de entropía no siempre coinciden con un mayor desorden espacial. Los cálculos de los cambios de entropía se hacen siempre sobre la base de los niveles energéticos y el número de microestados, sin considerar explícitamente el desorden espacial.

§ 1.6. Cambios de fase

Para profundizar en estas ideas, vamos a dejar a un lado los meros cambios de volumen o temperatura y a estudiar lo que ocurre en los cambios de fase. Por ejemplo, cuando se funde hielo, el aumento de desorden espacial es manifiesto, ya que se pasa del estado cristalino al estado líquido. No obstante, el cálculo del cambio de entropía se hace en función de niveles energéticos y microestados. Cuando se funde hielo, se hacen posibles nuevas formas de movimiento molecular. El único movimiento que pueden tener las moléculas en el hielo es de vibración; en el agua pueden tenerlo, además, de rotación. Los niveles energéticos de ambos modos de movimiento están cuantizados, pero los de vibración están mucho más espaciados que los de rotación. El agua tiene, por tanto, los niveles energéticos mucho más juntos que en hielo y muchas más formas de almacenar energía. Su entropía será mayor en consecuencia. Algo parecido ocurre en la vaporización. Una cierta cantidad de materia ocupa un volumen mucho mayor en estado gaseoso que en estado líquido a la misma temperatura y presión. Los niveles energéticos de traslación están muy juntos en el gas y la entropía aumentará con la evaporación. El desorden también aumenta.

En los cambios de fase, las variaciones de entropía van acompañadas por cambios del desorden en el mismo sentido. Lo mismo ocurre con la rotura de enlaces químicos, ya que provoca una disminución en el número de modos de vibración y un aumento en los de rotación y traslación; se reduce el espaciado entre niveles y aumenta la entropía. Por ejemplo, la entropía aumenta en cada etapa del proceso siguiente:



Hemos pasado gradualmente de un sistema sin movimiento de traslación (hielo) a otro con sólo este modo de movimiento (hidrógeno y oxígeno atómicos). En cada etapa del proceso se pasa a una forma con los niveles energéticos menos espaciados que la precedente, pero más elevados (fig. 1.6.1). Por eso, para que pueda producirse espontáneamente el paso a la forma de mayor entropía, es preciso que el sistema tenga energía suficiente, lo que obligará a ir elevando su temperatura. A temperaturas muy bajas, la forma estable será el hielo; en cambio, a temperaturas suficientemente elevadas se convertirá en un gas atómico.

Vamos a considerar ahora una misma sustancia en dos formas cristalinas diferentes. Por ejemplo, el carbono en forma de diamante o de grafito. En el diamante, cada átomo de carbono está ligado con otros cuatro en disposición tetraédrica mediante

fuertes enlaces covalentes. La fuerza de estos enlaces hace que los niveles energéticos de vibración estén muy espaciados (como los de traslación en un recinto muy pequeño). La estructura del grafito consiste en un apilamiento de capas formadas por anillos bencénicos en forma de panal de abejas. Las fuerzas entre estas capas son mucho más débiles que los enlaces del diamante y los niveles de vibración están mucho más juntos, lo que conduce a una entropía mayor. El grafito tiene una entropía mayor que el diamante porque tiene más microestados, no porque los cristales de grafito sean "más desordenados" que los de diamante. *Todo cristal perfecto es perfecto*. En el cero absoluto ambas formas cristalinas podrán almacenar energía de una sola forma y sus entropías serán ambas nulas.

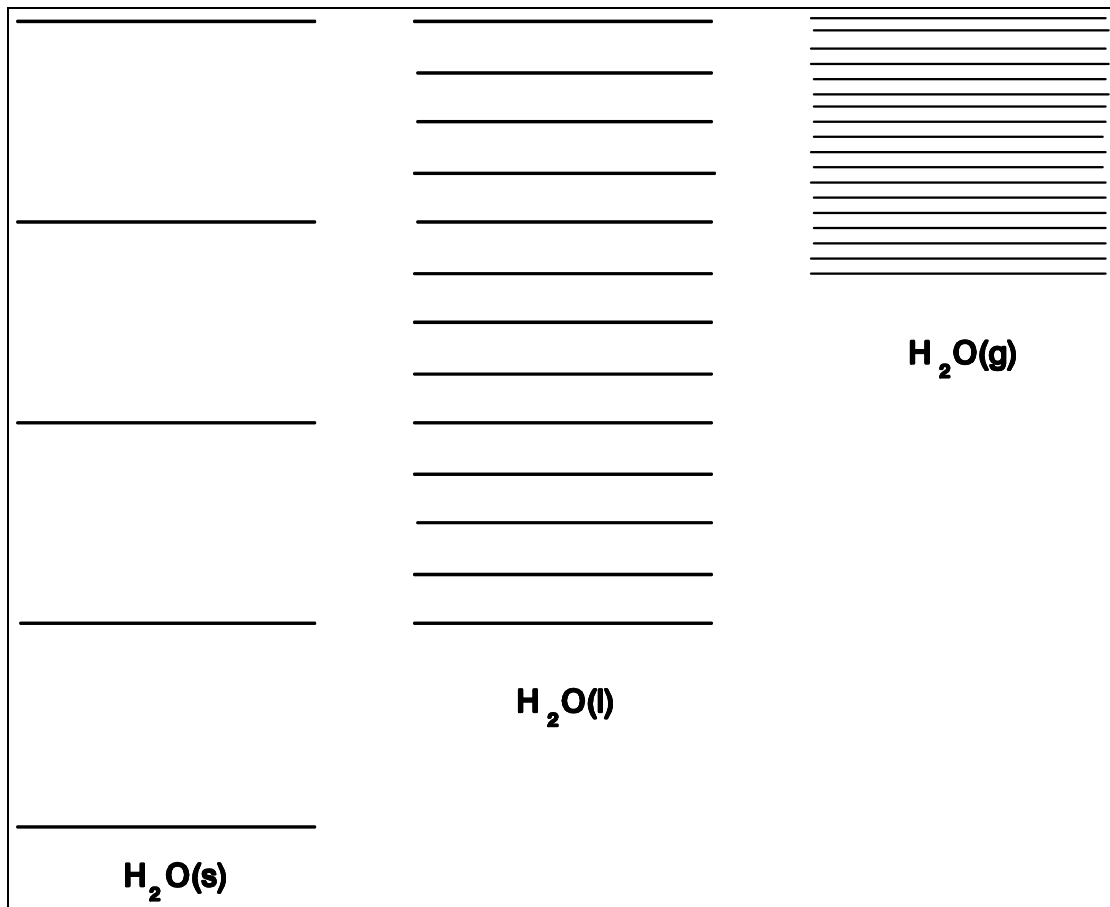


Figura 1.6.1

Suele decirse que, como los enlaces del grafito son más débiles que los del diamante, sus átomos vibran con mayor amplitud y su desorden es mayor. Ahora bien, a muy bajas temperaturas las entropías serán prácticamente iguales, aunque este factor de desorden espacial siga siendo vigente, luego esta imagen puede ser equívoca.

§ 1.7. Entropía, espontaneidad e irreversibilidad

Para ilustrar las conexiones entre entropía, probabilidad y espontaneidad, vamos a examinar un caso muy sencillo, que se dibuja en la figura 1.7.1. Con N moléculas de un gas ideal se pretende formar un sistema aislado, de energía interna U , contenido en un recipiente de volumen

V . El gas se introduce por la válvula **A**, pero el depósito tiene un tabique poroso **B**, que dificulta el paso de las moléculas entre la parte izquierda del depósito, de volumen V_1 , por la que entra el gas, y la derecha, de volumen V_2 . Inicialmente, nada más introducir el gas, prácticamente todas las N moléculas se encontrarán en el volumen V_1 y sólo ocuparán estados cuánticos correspon-

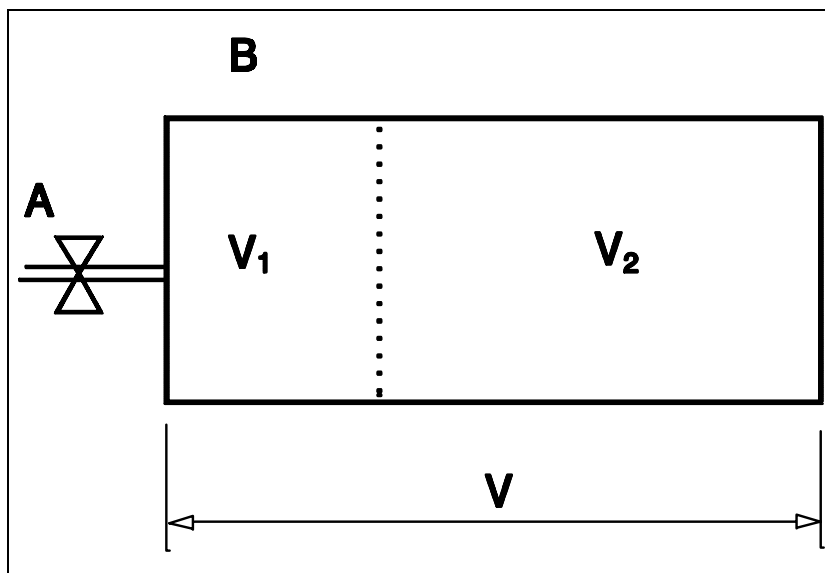


Figura 1.7.1

dientes a dicho volumen, menor que V . Llamaremos $\Omega_{\text{tot,inic}}$ al peso estadístico total de dicho estado. Poco a poco, las moléculas se van difundiendo a través del tabique **B** hasta igualar las densidades a uno y otro lado, en cuyo momento todas las N moléculas pueden ocupar cualquiera de los estados cuánticos que corresponden al volumen total V . El peso estadístico total alcanzará un valor $\Omega_{\text{tot,final}} > \Omega_{\text{tot,inic}}$, ya que el estado final es realizado por más microestados que el inicial. El sistema va evolucionando *irreversiblemente*, con un aumento progresivo de Ω_{tot} conforme la restricción inicial impuesta por el tabique poroso va perdiendo su vigencia.

Aunque la relación V/V_1 no sea mucho mayor que la unidad, la cantidad de moléculas que intervienen es tan grande que $\Omega_{\text{tot,final}} \gg \Omega_{\text{tot,inic}}$. Es fácil realizar una estimación. La Mecánica Cuántica indica que el número de estados cuánticos accesibles a una molécula es proporcional al volumen V en que pueda moverse. Por tanto, el número de microestados ω de un sistema formado por una molécula sería proporcional al volumen V del sistema. Si se agrega una molécula, para cada uno de los ω estados cuánticos que tome la primera, la segunda podrá tomar también los mismos ω , luego el número de microestados posibles para 2 moléculas será ω^2 y proporcional, pues, a V^2 , y así sucesivamente hasta llegar a N moléculas, con el resultado de que Ω_{tot} es proporcional a V^N . En consecuencia, $\Omega_{\text{tot,final}}/\Omega_{\text{tot,inic}} = (V/V_1)^N$. Si, como es frecuente, N es del orden de 10^{24} , en el caso en que fuera $V/V_1 = 1,25$, el logaritmo decimal de $\Omega_{\text{tot,final}}$ sería unas 10^{23} veces mayor que el de $\Omega_{\text{tot,inic}}$. Por lo tanto, cuando todos los $\Omega_{\text{tot,final}}$ microestados son accesibles, el estado final es extraordinariamente más probable que el inicial.

En general, es posible que, al formar o constituir el sistema, o en el momento en que iniciemos su observación, éste se encuentre sometido a unas ligazones que limiten el peso estadístico inicial a un cierto valor $\Omega_{\text{tot,inic}}$. Conforme se vayan eliminando las restricciones, el número de microestados accesibles irá aumentando hasta llegar a un peso estadístico final $\Omega_{\text{tot,final}}$, que es el de su estado de equilibrio termodinámico definitivo.

La Termodinámica nos enseña que, en todo proceso espontáneo en un sistema aislado, se produce un aumento de entropía. Al observar el proceso a escala molecular, acabamos de ver que se produce siempre un aumento en el número Ω_{tot} de microestados posibles. El proceso es *irreversible* y produce una mayor *dispersión de la energía* entre las partículas que constituyen el sistema. Este es el *desorden* al que hay que referirse. Hay, pues, incrementos concurrentes de entropía y peso estadístico total. Es interesante reparar en que también se produce una *pérdida de información* en cuanto al microestado concreto en que puede hallarse el sistema en un instante dado, al existir incertidumbre entre un mayor número de microestados posibles.

A consecuencia de todo lo anterior, podemos concluir que la entropía y la dispersión de la energía tienden a crecer espontáneamente en los sistemas aislados. ¿Y el desorden espacial? Hasta este momento hemos visto sólo un caso, el primero estudiado en el § 1.5, en el cual un aumento de entropía no ha ido acompañado por un aumento correlativo del desorden espacial del sistema, y otros varios en los que aumentaba la entropía y, a la vez, el desorden espacial del sistema. ¿Existen procesos espontáneos en los que disminuya el desorden espacial del sistema? Consideremos de nuevo el gas ideal del primer ejemplo y supongamos que se encuentra a **200 K** y, por tanto, muy por debajo de **0°C**. Suponemos que el recipiente rígido que lo contiene es metálico, con una excelente conductividad calorífica. Si le aplicamos por fuera una delgada película de agua, ésta se congelará rápidamente, formando cristales de hielo, con una disminución del desorden espacial. El gas absorbe el calor de cristalización e incrementa su entropía, pero su desorden espacial no se altera. En conjunto, pues, se ha producido un proceso espontáneo con una disminución del desorden espacial. Veamos lo que ocurre con la entropía. Al cristalizar el agua se pierden los modos de rotación y se ganan modos de vibración. Como los niveles energéticos de vibración están mucho más espaciados que los de rotación, se reduce el número de microestados y disminuye la entropía. Esta disminución es menor que el aumento de la entropía del gas, ya que los niveles energéticos de traslación están muy juntos. Por lo tanto, el calor que cede el agua al gas produce en éste un aumento de entropía mayor que la disminución de entropía del agua y, en conjunto, la entropía del sistema aislado agua-gas aumenta espontáneamente. Algo parecido ocurre en la formación de copos de nieve en aire húmedo y frío. Al cristalizar el vapor de agua, se pierden modos de traslación y rotación, mientras que se ganan modos de vibración, con la consiguiente disminución de entropía. Pero el calor cedido al aire por la cristalización produce un aumento mayor en su entropía, luego el proceso es espontáneo.

En general, siempre que se investiga un proceso espontáneo que crea orden espacial, hay que tomar en consideración el incremento en el número *total* de microestados que seguro le acompaña. Es muy frecuente la ordenación espacial de

materia en un sistema al tiempo que se transfiere calor a otro, en el que se crea más entropía que la pérdida por el primero.

Cuando se aumenta el número de niveles energéticos disponibles, se originan más formas de almacenar energía y aumenta la entropía. Muchos procesos que originan desorden espacial, tal como la expansión de un gas o la fusión de un sólido, aumentan el número de niveles energéticos. Cuando ocurre así, la entropía y el desorden espacial crecen. Ahora bien, si aportamos energía al sistema, manteniendo inalterados los niveles energéticos, se hacen posibles más y más formas para su almacenamiento, como vimos en el calentamiento de un gas a volumen constante, y puede crecer la entropía sin que el desorden espacial aumente. Existen, por tanto, dos maneras radicalmente diferentes de aumentar la entropía de un sistema:

- *Aportar energía sin alterar la estructura de niveles energéticos.*
- *Modificar la estructura de niveles energéticos sin alterar la energía total.*

Sólo en el segundo caso hay correspondencia entre los cambios de entropía y desorden espacial. Naturalmente, es posible toda una gama de casos intermedios entre estos dos extremos.

§ 1.8. Reacciones químicas

Como hemos visto en el § 1.4, la energía interna de un sistema aislado se reparte, con igual probabilidad entre los estados cuánticos *accesibles*. Cuando es posible una reacción química entre las moléculas que componen el sistema, éste se encontrará en *equilibrio metastable* respecto de dicha reacción. En muchos casos, si no se facilita la reacción mediante el agente apropiado (por ejemplo, un catalizador, una descarga eléctrica, ...), las moléculas del sistema permanecen indefinidamente en su forma inicial, o de *reactivos*.

Consideremos, por ejemplo, la mezcla gaseosa formada por dos moles de

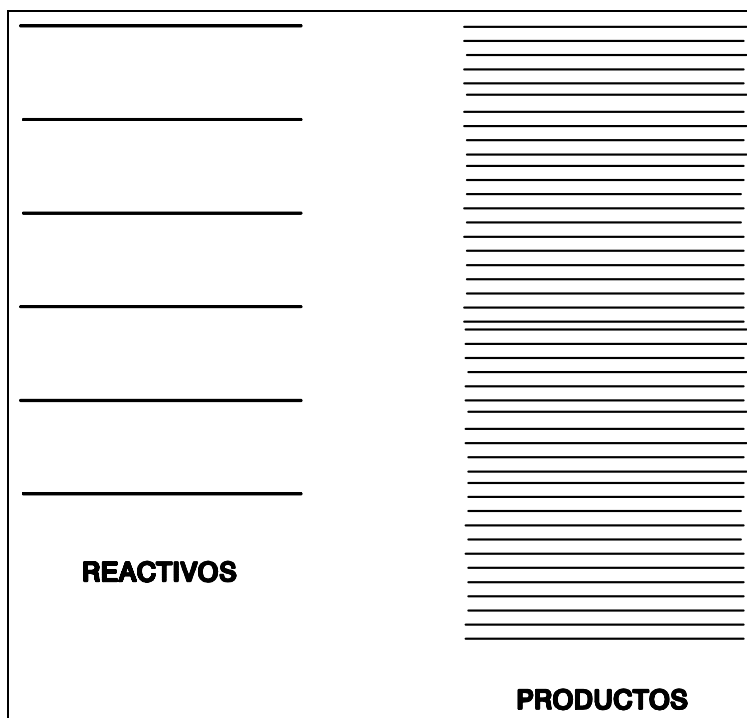


Figura 1.8.1

hidrógeno y uno de oxígeno, a **300 K** y contenida en un depósito rígido y resistente, aislado térmicamente. El sistema puede persistir mucho tiempo en este estado, manteniendo las propiedades termodinámicas de la mezcla (temperatura, capacidad calorífica, composición química, ...). Es posible la reacción entre dos moléculas de **H₂** y una de **O₂**, que actuarían como *reactivos*, dando lugar a dos moléculas de vapor de agua como *productos*. Dicha reacción no se produce espontáneamente y los estados cuánticos del **H₂O (g)** permanecen inaccesibles al sistema. Ahora bien, basta con una pequeña descarga eléctrica para que se produzca la reacción de una forma rápida y violenta, prácticamente completa. A consecuencia de ella, el sistema manifestará las propiedades termodinámicas de dos moles de **H₂O**, con una temperatura superior a la inicial. El número de estados cuánticos que se han hecho accesibles en forma de **H₂O** es tan elevado, que la inmensa mayoría de los microestados corresponderán a dicha forma.

Supongamos, en general, que un sistema aislado se presenta inicialmente en forma de una mezcla de *reactivos*, con cuyos estados cuánticos el sistema tiene accesibles $\Omega_{\text{tot,r}}$ microestados. Entre dichos reactivos es posible una reacción que no es espontánea. Si se elimina la restricción o barrera que la impide, se hacen accesibles los estados cuánticos de los *productos* y se produce un aumento en el número total Ω_{tot} de microestados. El sistema tomará la configuración de *equilibrio*, que será la más probable tomando en consideración *todos los estados cuánticos accesibles*. La materia se distribuirá entre reactivos y productos en consonancia con los respectivos números de estados cuánticos. Si, como en el ejemplo anterior, hay muchísimos más estados cuánticos de productos que de reactivos, será $\Omega_{\text{tot}} \approx \Omega_{\text{tot,p}}$ y en equilibrio existirán prácticamente sólo moléculas de productos. En la figura 1.8.1 se representa esquemáticamente una situación de este tipo.

CAPITULO 2

MODELOS ESTADISTICOS

§ 2.1. Introducción

En el capítulo anterior hemos presentado unas ideas básicas, que iremos desarrollando con más profundidad y rigor a partir de este punto.

El estudio que vamos a realizar se referirá básicamente a un sistema formado por partículas *idénticas*, que no ejercen ninguna interacción mutua, tal como un gas ideal puro. Consideraremos un *sistema aislado*, en el que se han fijado \mathbf{N} , \mathbf{U} y \mathbf{V} . Las partículas que lo constituyen pueden encontrarse en niveles de energías $\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_i, \dots$, cuyas multiplicidades respectivas son $\mathbf{g}_0, \mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_i, \dots$. El primer problema con que nos enfrentaremos consistirá en investigar cómo se distribuyen las partículas entre los niveles energéticos accesibles. En el §1.4 hemos visto que toda *distribución* de un sistema se determina mediante los *números de ocupación*, al especificar que hay \mathbf{N}_0 partículas en el nivel \mathbf{u}_0 , \mathbf{N}_1 en el \mathbf{u}_1 , ..., \mathbf{N}_i en el \mathbf{u}_i , ... Es evidente que la fijación de \mathbf{N} y \mathbf{U} impone las siguientes condiciones:

$$\sum_i N_i = N \quad (2.1.1)$$

$$\sum_i N_i u_i = U \quad . \quad (2.1.2)$$

Toda distribución posible ha de satisfacer estas dos condiciones. Los niveles energéticos \mathbf{u}_i , con sus respectivas multiplicidades \mathbf{g}_i , se determinan con la ayuda de la Mecánica Cuántica. En el caso de un gas ideal dado, por ejemplo, los estados cuánticos de traslación molecular quedan determinados por el volumen del recipiente que lo contiene. Como los movimientos de rotación y vibración dependen exclusivamente de la estructura molecular, puede afirmarse que, una vez fijado el volumen \mathbf{V} , quedan fijados todos los niveles energéticos y multiplicidades. Las \mathbf{u}_i de la condición (2.1.2) permanecerán, por tanto, constantes.

§ 2.2. El problema de la discernibilidad

La Física Clásica considera *discernibles* todos los objetos que estudia, aunque sean idénticos. Al estudiar, por ejemplo, dos móviles puntuales idénticos, se distinguirá en todo momento y circunstancias el móvil "A" del "B". Cada móvil tendrá su propia individualidad. Al aplicarla al estudio de sistemas de partículas microscópicas, se las sigue suponiendo tan discernibles como los objetos macroscópicos pequeños que manejamos en la vida ordinaria. Tales *sistemas de partículas discernibles* son la base del *Modelo de Maxwell-Boltzmann (M-B)* y su tratamiento estadístico constituye el objeto de la *Mecánica Estadística Clásica*. Este modelo fue el primero que se aplicó al estudio de los gases y proporciona buenos resultados, en general, a temperaturas no muy bajas.

En realidad, es imposible distinguir una de otra dos partículas *idénticas*. La Mecánica Cuántica no permite individualizar las partículas de exactamente la misma naturaleza, tales como las moléculas de un mismo gas. Si se "marca" de alguna forma una molécula para diferenciarla de otras idénticas, deja ya de ser idéntica a las demás. Por tanto, los modelos básicamente correctos han de referirse a *partículas indiscernibles*.

Otro factor fundamental es la vigencia del *Principio de Exclusión*. Como es sabido por Mecánica Cuántica, los electrones y los protones, por ejemplo, están sometidos a este principio, que prohíbe que dos partículas idénticas ocupen exactamente un mismo estado cuántico. En tales casos tiene sentido hablar de estados cuánticos "ocupados" o "vacíos". Por el contrario, los átomos, moléculas y fotones (o cuantos de radiación) no están sujetos al Principio de Exclusión, de manera que no habrá límite en el número de partículas de esta clase que puedan encontrarse en un mismo estado cuántico. En consecuencia, son posibles dos *modelos estadísticos cuánticos*:

- **Partículas indiscernibles no sometidas al Principio de Exclusión.** Se aplica el *modelo de Bose-Einstein (B-E)*, que vamos a desarrollar a continuación y es el adecuado, por ejemplo, para las moléculas de un gas.
- **Partículas indiscernibles sometidas al Principio de Exclusión.** Se aplica el *modelo de Fermi-Dirac (F-D)*, utilizable, por ejemplo para los electrones de un cristal metálico.

En ciertos casos, a temperaturas suficientemente altas, el modelo clásico M-B da resultados que se aproximan bastante a los que se obtendrían con el modelo cuántico adecuado. En la tabla que sigue se dan algunos ejemplos:

Sistema	Temperatura		
	≈ 0 K	≈ 300 K	$\approx 10^6$ K
Moléculas gaseosas	B-E	M-B	M-B
Fotones	B-E	B-E	B-E
Electrones	F-D	F-D	M-B

Las moléculas gaseosas siguen en rigor el modelo B-E, pero, salvo a temperaturas muy bajas, el clásico M-B se aproxima muy bien. Los fotones, en cambio, no admiten esa aproximación. En cuanto a los electrones de un metal, hay que aplicar siempre en la práctica el modelo F-D, ya que a las temperaturas a las que el M-B se aproximaría suficientemente, el metal se habría vaporizado.

Estos hechos tienen una explicación elemental bastante fácil. Como vimos en el capítulo anterior, al aumentar la energía del sistema, se incrementa notablemente el número de estados cuánticos accesibles a las partículas. Cuando el número de estados cuánticos es mucho mayor que el de partículas, la mayor parte de aquéllos estarán vacíos y en muy pocos habrá más de una partícula. En tales circunstancias, la vigencia del Principio de Exclusión no produciría alteraciones apreciables en la distribución de las partículas entre los estados cuánticos y tanto el modelo B-E como el F-D conducirían prácticamente al mismo resultado, que es precisamente la distribución de M-B. Volveremos sobre esto en el § 2.8.

§ 2.3. El modelo de Bose-Einstein

Pretendemos calcular de cuántas formas distintas se puede realizar una cierta distribución, esto es el número de microestados que le corresponden, o peso estadístico de ésta. Empezaremos por investigar de cuántas formas distintas se pueden distribuir N_i partículas entre los g_i estados cuánticos de un cierto nivel energético u_i , teniendo presente que, como no están sometidas al Principio de Exclusión, no existe ninguna restricción en cuanto al número de partículas que puedan encontrarse en un mismo estado cuántico. Si representamos los estados cuánticos mediante barras verticales y las partículas mediante puntos, una disposición cualquiera se puede simbolizar, por ejemplo, de la manera siguiente, que sería una de las posibles cuando $N_i = 11$ y $g_i = 5$:

... | | .. | | ..

En este ejemplo hay 3 partículas en el primer estado cuántico del nivel, ninguna en el segundo, 2 en el tercero, 4 en el cuarto y 2 en el quinto. Se aprecia que, en general, habrá N_i puntos y $g_i - 1$ barras, ya que al primer estado no se le asigna barra. Obtendremos todas las disposiciones al permutar de todas las formas este conjunto de símbolos, lo cual se puede hacer de $(g_i + N_i - 1)!$ maneras. Por otra parte, las partículas son indiscernibles, luego la permutación de los puntos entre sí, sin alterar las situaciones de las barras, no introduce ninguna diferencia; como esto se puede hacer de $N_i!$ modos, habrá que dividir por $N_i!$ el número anterior. Además, como la primera barra representa siempre el segundo estado cuántico, la segunda el tercero y así sucesivamente, la permutación de barras tampoco introduce cambios, luego habrá que dividir también por $(g_i - 1)!$. Por consiguiente, el número de formas distintas en que se pueden distribuir las N_i partículas del nivel u_i es

$$\omega_i = \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)!N_i!} \quad (2.3.1)$$

Consideremos ahora otro nivel \mathbf{u}_j , al que corresponderían ω_j disposiciones. Como vimos en el § 1.4, cada una de estas disposiciones se puede combinar con cada una de las ω_i del nivel \mathbf{u}_i , luego \mathbf{N}_i y \mathbf{N}_j partículas se pueden distribuir simultánea y respectivamente en los niveles \mathbf{u}_i y \mathbf{u}_j de $\omega_i\omega_j$ formas distintas. En definitiva, podemos concluir que el número total de casos posibles es

$$\Omega = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)!N_i!} \quad (2.3.2)$$

Esta expresión determina el número de microestados que corresponden a la distribución $\mathbf{N}_0, \mathbf{N}_1, \mathbf{N}_2, \dots, \mathbf{N}_i, \dots$, o *peso estadístico* de la misma.

Como ejemplo, podemos aplicar estos resultados al sistema que se estudió en el § 1.4, para el cual es $\mathbf{N} = 4$ y los estados cuánticos accesibles se representan en la fig. 1.4.1. En la tabla 1.4.1 se describían las distribuciones posibles para $\mathbf{U} = 0, 1, 2, 3$ y 4 unidades. Con las expresiones (2.3.1) y (2.3.2) se confirman los valores de ω_i y Ω que entonces se determinaron por recuento de casos posibles.

En los sistemas gaseosos a temperaturas no muy bajas, las multiplicidades g_i de los niveles energéticos son mucho mayores que los números \mathbf{N}_i de moléculas que los ocupan. Siempre que $g_i \gg \mathbf{N}_i$, será $g_i + \mathbf{N}_i \approx g_i$ y la expresión (2.3.1) de ω_i permanecerá prácticamente inalterada al multiplicarla por $(g_i + \mathbf{N}_i)/g_i$, así que se verificará

$$\Omega \approx \prod_i \frac{(g_i + N_i)!}{g_i!N_i!} \quad (2.3.3)$$

§ 2.4 Utilización del logaritmo de Ω

En los sistemas manejados usualmente, las g_i y las \mathbf{N}_i son números muy grandes, por lo que los factoriales que aparecen en las fórmulas (2.3.1), (2.3.2) y (2.3.3) son elevadísimos y las ω_i y, sobre todo, Ω alcanzan valores enormes, como se advirtió en el § 1.4. Estos hechos pueden invitarnos a utilizar el logaritmo de Ω para facilitar los cálculos.

Realmente, la sustitución de Ω por su logaritmo es bastante más que una simple conveniencia operatoria y está cargada de una profunda significación física, que vamos a ilustrar con un ejemplo sencillo. Consideremos dos sistemas \mathbf{A} y \mathbf{B} , que no ejercen ninguna interacción mutua ni pueden intercambiar materia. Sean $\Omega_{\mathbf{A}}$ y $\Omega_{\mathbf{B}}$ los pesos

estadísticos de sus respectivas distribuciones. Es fácil determinar la Ω del sistema formado por **A** y **B**, ya que, al no existir interacción alguna, cada uno de los Ω_A microestados de la parte **A** se podrá producir a la vez que cada uno de los Ω_B de la **B**, luego el sistema combinado tendrá $\Omega_A\Omega_B$ microestados:

$$\Omega = \Omega_A \Omega_B \quad . \quad (2.4.1)$$

Si tomamos logaritmos, resulta

$$\log \Omega = \log \Omega_A + \log \Omega_B \quad . \quad (2.4.2)$$

La función Ω del sistema resultante de la asociación de varios es el producto de las de éstos, mientras que, en cambio, la función $\log \Omega$ es la suma. Esto indica que $\log \Omega$ es una *magnitud extensiva*, cualidad que le confiere una gran utilidad termodinámica, como se irá poniendo en evidencia en lo sucesivo.

§ 2.5 Aproximación de Stirling

Como en los cálculos de Mecánica Estadística se manejan frecuentemente los factoriales de grandes números, es muy conveniente disponer de una expresión aproximada que simplifique su ejecución.

El logaritmo natural del factorial de un número **N** verifica

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N \quad . \quad (2.5.1)$$

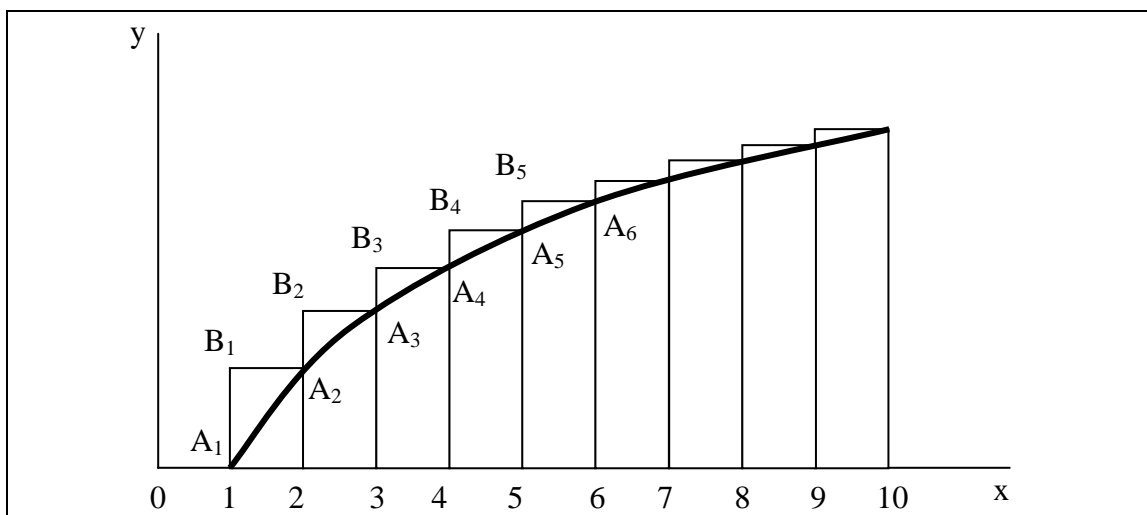


Figura 2.5.1

El segundo miembro representa la suma de una serie de rectángulos de base unidad y alturas $\ln 1, \ln 2, \dots, \ln N$, tal como se aprecia en la fig. 2.5.1. Dicha suma se puede sustituir aproximadamente por el área que subtiende la curva $y = \ln x$ entre las ordenadas correspondientes a $x = 1$ y $x = N$. Al integrar por partes se obtiene

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx \int_1^N \ln x \, dx = [x \ln x]_1^N - \int_1^N \frac{x}{x} \, dx = \dots \\ &\dots = N \ln N - N + 1 \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Como esta aproximación se utiliza sólo para valores muy grandes de N , se puede despreciar 1 frente a N con el siguiente resultado:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad . \quad (2.5.3)$$

que es la denominada *Fórmula de Stirling*.

Dada la concavidad de la curva, el error δ_N cometido al aplicar esta aproximación es menor que la suma de las áreas de los triángulos $A_1B_1A_2, A_2B_2A_3, A_3B_3A_4, \dots$, de base unidad y altura $\ln x - \ln(x-1)$:

$$\delta_N < \sum_1^N \frac{1}{2} [\ln x - \ln(x-1)] = \frac{1}{2} \ln N \quad . \quad (2.5.4)$$

El error relativo ϵ_N verifica

$$\epsilon_N = \frac{\delta_N}{\ln N!} < \frac{\frac{1}{2} \ln N}{N \ln N - N} = \frac{1}{2N} \frac{\ln N}{\ln N - 1} \quad . \quad (2.5.5)$$

Se comprueba fácilmente que el límite de este error relativo es cero cuando $N \rightarrow \infty$, de modo que la aproximación obtenida es tanto mejor cuanto mayor sea N . Por ejemplo, cuando $N = 1000$ (valor sumamente pequeño comparado con los usuales en Mecánica Estadística) resulta $\epsilon_{1000} < 5,85 \times 10^{-4}$, esto es menor que $1/1000$. En consecuencia el uso de la fórmula de Stirling será plenamente fiable para números muchísimo mayores que **1000**.

§ 2.6 Distribución más probable

Continuaremos con el *modelo B-E*, aplicado a un sistema de partículas indistinguibles, no sometidas al Principio de Exclusión y que no ejercen interacción mutua alguna entre ellas, con \mathbf{N} , \mathbf{V} y \mathbf{U} constantes. El problema con que nos enfrentamos ahora es el de hallar la distribución de máxima Ω , que será *la más probable* que tomará el sistema, sujeto a las condiciones citadas.

Como la función logarítmica es monótona creciente, la distribución que haga máxima Ω también maximizará $\ln \Omega$. Dado que se dan las circunstancias para aplicar la fórmula de Stirling, los cálculos se simplificarán notablemente si nos referimos a $\ln \Omega$. Las variables del problema son los *números de ocupación* $\mathbf{N}_0, \mathbf{N}_1, \mathbf{N}_2, \dots, \mathbf{N}_i, \dots$ que determinan cada *distribución* posible. Se trata, pues, de encontrar la distribución $\mathbf{N}_0, \mathbf{N}_1, \mathbf{N}_2, \dots, \mathbf{N}_i, \dots$ que maximiza $\ln \Omega$. En este análisis las \mathbf{u}_i y las \mathbf{g}_i son constantes, dado que el volumen del sistema se mantiene fijo.

Habida cuenta de que se trata de un máximo condicionado de una función de varias variables, sometido precisamente a las dos restricciones (2.1.1) y (2.1.2), vamos a recurrir al *método de los multiplicadores de Lagrange*. Escribiremos (2.1.1) y (2.1.2) como sigue:

$$A(N_0, N_1, \dots, N_i, \dots) \equiv \sum_i N_i - N = 0 \quad (2.6.1)$$

$$B(N_0, N_1, \dots, N_i, \dots) \equiv \sum_i u_i N_i - U = 0 \quad . \quad (2.6.2)$$

Se forma la *laplaciana* restando de $\ln \Omega$ las condiciones (2.6.1) y (2.6.2) multiplicadas respectivamente por los *multiplicadores* α y β , que de momento quedan indeterminados:

$$\mathcal{L}(N_0, N_1, \dots, N_i, \dots, \alpha, \beta) = \ln \Omega - \alpha A - \beta B \quad . \quad (2.6.3)$$

Se obtienen las condiciones de máximo mediante la anulación de las derivadas parciales de la laplaciana respecto de las \mathbf{N}_i :

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} - \alpha \frac{\partial A}{\partial N_i} - \beta \frac{\partial B}{\partial N_i} = 0 \quad (\forall i) \quad . \quad (2.6.4)$$

Evidentemente, $\frac{\partial A}{\partial N_i} = 1$ y $\frac{\partial B}{\partial N_i} = u_i$, luego (2.6.4) se convierte en

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} - \alpha - \beta u_i = 0 \quad (\forall i) . \quad (2.6.5)$$

Por aplicación de la *fórmula de Stirling* (2.5.3) a la expresión (2.3.3) de Ω , podemos dar a $\ln \Omega$ la siguiente forma aproximada:

$$\ln \Omega = \sum_i [(g_i + N_i) \ln(g_i + N_i) - g_i \ln g_i - N_i \ln N_i] \quad (2.6.6)$$

y, al derivar, obtenemos

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \ln \frac{g_i + N_i}{N_i} \quad (\forall i) . \quad (2.6.7)$$

Sustituyamos este resultado en (2.6.5):

$$\ln \frac{g_i + N_i}{N_i} - \alpha - \beta u_i = 0 \quad (\forall i) . \quad (2.6.8)$$

Finalmente, al despejar N_i , llegamos a

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta u_i} - 1} \quad (\forall i) . \quad (2.6.9)$$

que es la expresión de la *Ley de distribución de Bose-Einstein* y nos da la respuesta al problema planteado.

Los multiplicadores α y β se podrían determinar mediante las condiciones (2.6.1) y (2.6.2), sustituyendo en ellas N_i por su valor (2.6.9). No lo haremos así y los determinaremos más adelante mediante un razonamiento termodinámico.

Conviene recordar que, en un instante dado, el sistema podrá encontrarse en un microestado cualquiera, ya que son todos igualmente probables, pero la mayoría de las veces se encontrará en alguno que corresponda a la distribución más probable, de modo que esta distribución será la que se dará con más frecuencia. Dado el elevado número de partículas que constituyen un sistema ordinario, la distribución más probable es muchísimo más probable que cualquier otra, así que será prácticamente la única que se observe en un sistema con \mathbf{N} , \mathbf{V} y \mathbf{U} constantes, en su *estado de equilibrio estadístico*. En principio pueden esperarse pequeñas *fluctuaciones*, cuya probabilidad vamos a investigar a continuación.

§ 2.7. Fluctuaciones

Empezaremos por considerar un sistema formado por **1000000** de partículas indiscernibles, mantenido a volumen constante y energía interna constante e igual a **1000000** unidades arbitrarias "ue". Al ser constante el volumen, la distribución de estados cuánticos permanecerá invariable. Supondremos que es como la de la fig. 1.4.1, pero con multiplicidades un millón de veces mayores, esto es **1000000**, **2000000**, **3000000** y **4000000**. Numéricamente se determinan los valores de α y β de la distribución más probable: $\alpha = 1,2440675$ y $\beta = 0,7955035 \text{ ue}^{-1}$. Mediante (2.6.9) se obtienen los valores de las N_i de dicha distribución. En la tabla 2.7.1 se detallan los resultados.

Tabla 2.7.1

Distribución más probable

<u>u_i</u>	<u>g_i</u>	<u>N_i</u>	<u>$N_i u_i$</u>
0	1000000	404908	0
1	2000000	299074	299074
2	3000000	187130	374259
3	4000000	108889	326667
Totales		N = 1000000	U = 1000000 ue

Con la ayuda de (2.6.6) se determina el logaritmo decimal de Ω_{\max} , que resulta ser **$1,28 \times 10^6$** . Es importante notar que, aunque se trata de un sistema extraordinariamente pequeño y simplificado, resulta un valor de Ω del orden de **$10^{10000000}$** .

Tabla 2.7.2

Fluctuaciones

g_i	Distribución más probable			Distribución desviada < 1%			
	N_i	$N_i u_i$	$\log \omega_i$	N_i	desv.	$N_i u_i$	$\log \omega_i$
1000000	404908	0	366416	403908	-1000	0	365875
2000000	299074	299074	385958	300074	1000	300074	386843
3000000	187129	374259	309240	188129	1000	376259	310470
4000000	108889	326667	218348	107889	-1000	323667	216770
Totales	1000000	1000000	1279962	1000000		1000000	1279958
$\log \Omega / \Omega_{\max}$			0				-4

Si se producen unas pequeñas desviaciones respecto de la distribución más probable, conservando constantes V , N y U , se ocasiona una fuerte disminución de Ω . En la tabla 2.7.2 se presenta un ejemplo, con desviaciones inferiores al 1%, las cuales hacen que Ω se divida aproximadamente por 10000. La distribución más probable es, pues, fuertemente predominante, aunque sea en un sistema demasiado simple. Para no alejarnos tanto de la realidad, podemos considerar, por ejemplo, un billón de partículas (aproximadamente una billonésima de mol, que es muy poca materia). Los niveles energéticos se supondrán ahora los de la fig. 1.4.1, con multiplicidades 10^{12} , 2×10^{12} , 3×10^{12} y 4×10^{12} . La distribución más probable será, evidentemente, la de la tabla 2.7.1 multiplicada por 10^6 . En este caso resulta que el peso estadístico se dividirá por 10000 cuando los números de ocupación experimenten unas desviaciones -10^6 , 10^6 , 10^6 y -10^6 , inferiores a 10^5 (una cienmilésima) en valor relativo. Conforme nos vamos aproximando a la realidad, la distribución más probable es cada vez más predominante, hasta el punto de que el peso estadístico de cualquier otra distribución resulta despreciable comparado con el de la primera. Esto nos permite concluir que

$$\Omega_{tot} = \sum \Omega \approx \Omega_{max} \quad (2.7.1)$$

Por lo tanto, cuando se observa un sistema con N , V y U determinadas, la inmensa mayoría de los microestados que se produzcan serán los de la distribución más probable y las propiedades que manifestará el sistema serán las correspondientes a ella. Por ejemplo, el estado termodinámico de un sistema homogéneo y cerrado (N constante) queda determinado por V y U ; dicho estado termodinámico corresponderá predominantemente a la distribución más probable.

§ 2.8. Límite clásico

Como hemos indicado en varias ocasiones, al aumentar la energía de un sistema, crece considerablemente el número de estados cuánticos accesibles a sus partículas. A temperaturas suficientemente elevadas, el número g_i de estados cuánticos de un nivel energético cualquiera es muy superior al N_i de partículas en él. Esta situación se presenta siempre en los gases a temperaturas ordinarias y permite hacer uso de una aproximación muy útil.

Cuando $g_i \gg N_i$, de la ley de distribución de Bose-Einstein (2.6.9) se deduce que

$$\frac{g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta u_i} - 1 \gg 1 \quad (2.8.1)$$

luego la exponencial es mucho mayor que la unidad y ésta podrá despreciarse en el denominador de (2.6.9), con el siguiente resultado:

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta u_i} \quad (2.8.2)$$

que se denomina *Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann* y proporciona una fórmula muy manejable para sustituir a (2.6.9) siempre que $g_i \gg N_i$.

La distribución (2.8.2) debe su nombre a que es precisamente la más probable en el modelo clásico **M-B** o de Maxwell-Boltzmann, aplicable, como ya dijimos, a sistemas de partículas discernibles, no sujetas al Principio de Exclusión. Cuando $g_i \gg N_i$, las leyes de distribución de los modelos cuánticos se aproximan al *límite clásico* representado por la distribución de **M-B**.

CAPITULO 3

TERMODINAMICA ESTADISTICA

§ 3.1. Postulado de Boltzmann

En el capítulo 1 hemos puesto en relieve la correspondencia existente entre *entropía y desorden*, entendido éste como *dispersión de la energía* entre las partículas que constituyen el sistema. El desorden puede representarse mediante Ω_{tot} , ya que esta magnitud mide el número de formas en que puede distribuirse la energía de un sistema entre las partículas que lo componen. También hemos visto que los procesos espontáneos en los sistemas *aislados* van acompañados de aumentos correlativos de S y Ω_{tot} .

La conexión cuantitativa entre S y Ω_{tot} se establece mediante el *Postulado de Boltzmann*, que puede ser enunciado del siguiente modo: *La entropía de cada estado determinado por N , V y U es función universal de su Ω_{tot}* . Por tanto, podemos escribir:

$$S = S(\Omega_{tot}) \quad , \quad (3.1.1)$$

en donde $S(\Omega_{tot})$ tiene siempre *la misma forma*, cualquiera que sea el sistema considerado. Para determinar su forma, volveremos sobre la situación considerada en el § 2.4. El sistema aislado formado por la reunión de dos sistemas **A** y **B**, que no ejercen interacción mutua alguna ni intercambian materia, verifica

$$\Omega_{tot} = \Omega_{tot,A} \Omega_{tot,B} \quad (3.1.2)$$

y

$$S = S_A + S_B = S(\Omega_{tot,A}) + S(\Omega_{tot,B}) \quad . \quad (3.1.3)$$

Al comparar estas dos expresiones, parece que una conexión adecuada entre S y Ω_{tot} podría ser la logarítmica. Investiguemos esto rigurosamente. De (3.1.1), (3.1.2) y (3.1.3) deducimos que

$$S(\Omega_{tot,A}) + S(\Omega_{tot,B}) = S(\Omega_{tot,A}\Omega_{tot,B}) = S(\Omega_{tot}) \quad . \quad (3.1.4)$$

Derivemos parcialmente respecto de $\Omega_{tot,A}$:

$$\frac{dS(\Omega_{tot,A})}{d\Omega_{tot,A}} = \frac{dS(\Omega_{tot})}{d\Omega_{tot}} \frac{\partial \Omega_{tot}}{\partial \Omega_{tot,A}} = \frac{dS(\Omega_{tot})}{d\Omega_{tot}} \Omega_{tot,B} \quad . \quad (3.1.5)$$

Derivemos ahora esta expresión respecto de $\Omega_{tot,B}$:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d^2 S(\Omega_{tot})}{d\Omega_{tot}^2} \frac{\partial \Omega_{tot}}{\partial \Omega_{tot,B}} \Omega_{tot,B} + \frac{dS(\Omega_{tot})}{d\Omega_{tot}} = \dots \\ &\dots = \frac{d^2 S(\Omega_{tot})}{d\Omega_{tot}^2} \Omega_{tot,A} \Omega_{tot,B} + \frac{dS(\Omega_{tot})}{d\Omega_{tot}} = \dots \\ &\dots = S'' \Omega_{tot} + S'. \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

De aquí deducimos que

$$\frac{S''}{S'} = - \frac{1}{\Omega_{tot}} \quad (3.1.7)$$

y, al integrar,

$$\ln S' = - \ln C \Omega_{tot} \quad , \quad (3.1.8)$$

en donde **C** es una constante arbitraria. De aquí se deduce que

$$S' = \frac{1}{C \Omega_{tot}} \quad (3.1.9)$$

y, al integrar de nuevo,

$$S = \frac{1}{C} \ln \Omega_{tot} + S_o = k \ln \Omega_{tot} + S_o. \quad (3.1.10)$$

Los parámetros **k** y **S_o** han de ser *constantes universales*, cuyos valores tenemos que determinar. Para que se satisfaga (3.1.4), es preciso que sea **S_o = 0**, dado que ha de tener el mismo valor para **S(Ω_{tot,A})**, **S(Ω_{tot,B})** y **S(Ω_{tot})**:

$$\begin{aligned} S(\Omega_{tot}) &= S(\Omega_{tot,A}) + S(\Omega_{tot,B}) = \dots \\ &\dots = k \ln \Omega_{tot,A} + S_o + k \ln \Omega_{tot,B} + S_o = \dots \\ &\dots = k \ln \Omega_{tot,A} \Omega_{tot,B} + 2 S_o = S(\Omega_{tot}) + S_o, \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

luego, en efecto, $S_0 = 0$. Por lo tanto, (3.1.10) se reduce a

$$S = k \ln \Omega_{tot}, \quad (3.1.12)$$

que se denomina *ecuación de Boltzmann-Planck*. En ella k representa la *constante de Boltzmann*, que más adelante (§ 3.4) veremos que es igual a la constante de los gases R dividida por la *constante o número de Avogadro*, o sea $1,38066 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$. Conviene observar que k tiene las dimensiones de la entropía y puede ser considerada como la unidad molecular natural de entropía.

La relación (3.1.12) es la fundamental en Termodinámica Estadística, en la que viene a desempeñar el papel que el Segundo Principio tiene en la Termodinámica Clásica. Con su ayuda se pueden determinar *entropías absolutas* a partir de datos estadísticos.

Si recordamos (2.7.1), podemos sustituir Ω_{tot} por Ω_{max} con una excelente aproximación. Realicemos unos cálculos simplistas para estimar órdenes de magnitud. La entropía de un mol de gas de molécula monoatómica a temperaturas ordinarias es del orden de 100JK^{-1} . Con la ayuda de (3.1.12) deducimos que $\ln \Omega_{tot} = S/k = = 100 \text{JK}^{-1} / 1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1} = 7,25 \times 10^{24}$ y, al multiplicar por $\log e$, resulta $\log \Omega_{tot} = 3,15 \times 10^{24}$, que confirma la cifra adelantada en el § 1.4.

Supongamos que, en las condiciones de N , V y U dadas, el mol de gas monoatómico en cuestión tuviera 10^{24} distribuciones con probabilidades termodinámicas Ω comparables con Ω_{max} . Entonces, según (2.7.1), Ω_{tot} sería del orden de $10^{24} \Omega_{max}$, que a primera vista parece notablemente mayor que Ω_{max} y podría hacernos dudar de la aproximación del último término de (2.7.1). Ahora bien, dado que lo que interviene en (3.1.12) es $\ln \Omega_{tot}$, al tomar logaritmos decimales por facilidad de manejo, nos resulta que $\log \Omega_{tot} = 3,15 \times 10^{24} = \log (10^{24} \Omega_{max}) = 24 + \log \Omega_{max}$, lo que indica que $\log \Omega_{max}$ es prácticamente igual a $\log \Omega_{tot}$, con un error despreciable, debido al elevado valor de Ω_{max} . La expresión (3.1.12) equivale, pues, a

$$S = k \ln \Omega_{max}, \quad (3.1.13)$$

que se llama *ecuación de Boltzmann*.

Vamos a aprovechar esta misma base de cálculos para comprobar que, en los gases a temperaturas ordinarias y tal como adelantamos en el § 2.3, es $g_i \gg N_i$. Para ello introduciremos una nueva aproximación en la fórmula (2.3.3). El factor genérico del productorio puede escribirse como sigue:

$$\begin{aligned}
& \frac{(g_i + N_i)!}{g_i! N_i!} = \dots \\
& = \frac{(g_i + N_i - 0)(g_i + N_i - 1)(g_i + N_i - 2) \dots [g_i + N_i - (N_i - 1)] \cdot g_i!}{g_i! N_i!} = \quad (3.1.14) \\
& \dots \approx \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}.
\end{aligned}$$

Por tanto, podemos dar a (2.3.3) la forma aproximada siguiente:

$$\Omega = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (3.1.15)$$

Si tomamos logaritmos y aplicamos la *fórmula de Stirling* (2.5.3), resulta

$$\begin{aligned}
\ln \Omega &= \sum_i [N_i \ln g_i - (N_i \ln N_i - N_i)] = \dots \\
&\dots = \sum_i (N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N_i) \quad (3.1.16)
\end{aligned}$$

y, si introducimos el valor medio

$$\left(\ln \frac{g_i}{N_i} \right)_{med} = \frac{1}{N} \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i}, \quad (3.1.17)$$

podemos escribir

$$\begin{aligned}
\left(\ln \frac{g_i}{N_i} \right)_{med} &= \frac{1}{N} \ln \Omega - 1 = \dots \\
&\dots = \frac{7,25 \times 10^{24}}{6,022 \times 10^{23}} - 1 = 11. \quad (3.1.18)
\end{aligned}$$

Por tanto, g_i/N_i resulta ser, por término medio, aproximadamente igual a e^{11} , o sea del orden de 10^4 a 10^5 , lo cual confirma que $g_i/N_i \gg 1$.

§ 3.2. Significación termodinámica de α y β

Al examinar la expresión (2.6.9) de la ley de distribución de Bose-Einstein, o la (2.8.2) de la ley de Maxwell-Boltzmann, se observa que el parámetro β interviene como coeficiente de la u_i . Este hecho parece indicar que β tiene que depender de la temperatura del sistema. En efecto, es razonable suponer que, al aumentar la temperatura del sistema, aumente la ocupación de los niveles energéticos altos, esto es que suban las N_i correspondientes a u_i elevadas. Tal cosa ocurriría si β disminuyera al elevarse la temperatura.

En cuanto al parámetro α , como afecta uniformemente a todos los niveles energéticos, debería depender de la tendencia del sistema a ganar o perder partículas. Así que parece que α debiera estar relacionada con la tendencia al escape o fugacidad de la especie química que constituya el sistema y, por tanto, con su potencial químico.

Para investigar todo esto, vamos a variar la cantidad de materia y la energía interna del sistema, manteniendo constante su volumen. De acuerdo con la Termodinámica Clásica, podemos escribir

$$dU = TdS - pdV + \mu dn, \quad (3.2.1)$$

para una transformación elemental en un sistema homogéneo abierto, en donde μ es el potencial químico del único componente y n el número total de moles. Como en nuestro caso es $dV = 0$, al despejar dS resulta

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dn, \quad (3.2.2)$$

que es la expresión termodinámica del cambio de entropía debido al proceso elemental considerado.

Vamos a deducir ahora la expresión estadística equivalente a (3.2.2). Para ello diferenciamos (3.1.13), teniendo presente que, en general, Ω es función de las N_i y las g_i . En el proceso considerado permanece constante el volumen, luego las u_i y las g_i no varían y sólo lo hacen las N_i :

$$dS = k d \ln \Omega_{\max} = k \sum_i \frac{\partial \ln \Omega_{\max}}{\partial N_i} dN_i \quad (3.2.3)$$

y, al aplicar las condiciones de máximo (2.6.5), resulta

$$dS = k \sum_i (\alpha + \beta u_i) dN_i, \quad (3.2.4)$$

o también, si recordamos (2.1.1) y (2.1.2),

$$dS = k\alpha dN + k\beta dU, \quad (3.2.5)$$

que es la versión estadística de (3.2.2).

Como es sabido, entre el número N de partículas y la cantidad de sustancia n se verifica la relación

$$N = N_A n, \quad (3.2.6)$$

en donde N_A es la *constante o número de Avogadro*. Con este resultado a la vista, como (3.2.2) y (3.2.5) han de conducir siempre a iguales valores de dS , cualesquiera que sean dU y dn (o dN), tendrán que ser *idénticas* y se verificará

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (3.2.7)$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}. \quad (3.2.8)$$

La ecuación (3.2.7) introduce la *temperatura* en la Termodinámica Estadística. Podría utilizarse, incluso, como base para una *definición estadística de la temperatura*, considerándola como aquella propiedad del sistema que determina la distribución de equilibrio de las partículas que lo constituyen entre los niveles energéticos accesibles.

La ecuación (3.2.8) relaciona α con el potencial químico μ , tal como esperábamos. Al aplicar (3.2.7) y (3.2.8) a la exponencial del denominador de la ley de distribución de Bose-Einstein, resulta

$$e^{\alpha + \beta u_i} = e^{\left(u_i - \frac{\mu}{T} \right) / kT}. \quad (3.2.9)$$

En esta expresión se aprecia cómo intervienen T y μ en la determinación de los números de ocupación más probables de los niveles energéticos. Hay que advertir que, igual que μ es la entalpía libre molar, μ/N puede ser considerada como la "entalpía libre molecular" de la especie química que constituye el sistema.

Finalmente es importante observar que los resultados (3.2.7) y (3.2.8) *son válidos para cualquier modelo estadístico* y no sólo para el B-E, ya que han sido deducidos exclusivamente de la ecuación de Boltzmann (3.1.13) y las condiciones de máximo (2.6.5). En cambio, las expresiones (2.6.6) a (2.6.9), características del modelo B-E, no intervienen en los cálculos.

§ 3.3. Función de partición

Al final del § 3.1 hemos visto que $g_i \gg N_i$ en los gases ideales a temperaturas ordinarias. En el § 2.8 hemos comprobado que, en tal caso, la distribución de B-E se aproxima con un error despreciable a la M-B, de Maxwell-Boltzmann:

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta u_i}. \quad (3.3.1)$$

Al sustituir en esta ecuación el valor de β dado por (3.2.7), obtenemos

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \frac{u_i}{kT}}. \quad (3.3.2)$$

Si realizamos la suma de las N_i y aplicamos (2.1.1), obtenemos

$$N = \sum_i N_i = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\frac{u_i}{kT}} = e^{-\alpha} Z, \quad (3.3.3)$$

en donde hemos representado por Z la *función de partición molecular*:

$$Z \equiv \sum_i g_i e^{-\frac{u_i}{kT}}, \quad (3.3.4)$$

que desempeña, como veremos, un papel importantísimo en Termodinámica Estadística. La fórmula que la define indica que la función de partición depende de la temperatura T del sistema y de todo aquello que determine las energías u_i y multiplicidades g_i de los niveles energéticos, tal como el volumen V del sistema.

De (3.3.3) se desprende que

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} \quad (3.3.5)$$

y

$$\alpha = \ln \frac{Z}{N}. \quad (3.3.6)$$

Por último, al aplicar (3.3.5) a (3.3.2), obtenemos

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{u_i}{kT}}, \quad (3.3.7)$$

que es una expresión muy utilizada de la ley de distribución, con \mathbf{T} y \mathbf{Z} como parámetros.

La función de partición es una suma ponderada de los números de estados g_i de los niveles energéticos. El factor de ponderación $e^{-\frac{u_i}{kT}}$ que disminuye exponencialmente al crecer u_i , hace que la influencia del número de estados en la suma vaya disminuyendo al aumentar su energía. Si $\mathbf{T} = \mathbf{0}$, todas las exponenciales con $u_i \neq 0$ se hacen iguales a $e^{-\infty} = 0$ y resulta $\mathbf{Z} = g_0$, en donde g_0 representa la multiplicidad del *nivel energético más bajo*, de energía nula. En cambio, si $\mathbf{T} \rightarrow \infty$, todas las exponenciales tienden a la unidad y entonces es $\mathbf{Z} = \sum g_i$. Estos resultados indican que, *a temperaturas muy bajas, la función de partición se aproxima a la multiplicidad del nivel energético más bajo y, a temperaturas muy elevadas, se aproxima a la suma de las multiplicidades de todos los niveles.*

Por otra parte, las expresiones (3.2.8) y (3.3.6), que vinculan α con μ y \mathbf{Z} , denotan que la función de partición está muy estrechamente relacionada con el potencial químico. En general, la función de partición facilita notablemente la formulación estadística de las diversas funciones termodinámicas, como vamos a ver a renglón seguido.

§ 3.4. Expresiones de las funciones de estado

En primer lugar vamos a deducir una expresión estadística de la *energía interna* U de un sistema. Por aplicación de (3.3.7) a la expresión (2.1.2) de U obtenemos

$$U = \sum_i N_i u_i = \frac{N}{Z} \sum_i g_i e^{-\frac{u_i}{kT}} u_i \quad . \quad (3.4.1)$$

Por otra parte, al derivar parcialmente respecto de \mathbf{T} , se comprueba que

$$\sum_i g_i e^{-\frac{u_i}{kT}} u_i = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \right) \sum_i g_i e^{-\frac{u_i}{kT}} \quad , \quad (3.4.2)$$

ya que la derivación se realiza a \mathbf{V} constante y, en consecuencia, con las g_i y u_i constantes. Si aplicamos este resultado en (3.4.1), recordando la definición (3.3.4) de \mathbf{Z} , obtenemos

$$U = \frac{N}{Z} kT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad , \quad (3.4.3)$$

que expresa estadísticamente U de dos formas equivalentes.

La *entropía* S tampoco es difícil de calcular. Tomamos la ecuación de Boltzmann (3.1.13) como punto de partida y le aplicamos la expresión aproximada (3.1.16) de $\ln \Omega$:

$$S = k \sum_i \left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N_i \right) \quad (3.4.4)$$

Como $g_i \gg N_i$, será $(g_i + N_i)/N_i \approx g_i/N_i$ y las condiciones (2.6.8) de máximo se convertirán en

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \alpha + \beta u_i \quad (\forall i) \quad (3.4.5)$$

y, al sustituir en (3.4.4),

$$\begin{aligned} S &= k \sum_i (\alpha N_i + \beta u_i N_i + N_i) = \dots \\ &\dots = Nk\alpha + k\beta U + Nk, \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

o también, si se eliminan α y β con la ayuda de (3.3.6) y (3.2.7),

$$S = Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk. \quad (3.4.7)$$

Estos dos resultados son expresiones estadísticas de la entropía.

Vamos ahora a buscar una expresión estadística de la *presión* p del sistema. Para ello aplicaremos un procedimiento análogo al seguido en el § 3.2 para determinar α y β . A partir de (3.2.1) podemos expresar dS en función de dU , dV y dn :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn. \quad (3.4.8)$$

De aquí se infiere que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad (3.4.9)$$

la cual expresa p en función de $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n}$.

Una vez obtenida la relación termodinámica (3.4.9), tenemos que hallar, a partir de (3.4.7), la expresión estadística de $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$ equivalente a (3.4.9). Antes de derivar (3.4.7), es preciso investigar la dependencia de Z respecto de N , V y U . En el § 2.1 advertimos que el sistema en estudio tiene el carácter de un *gas ideal*. La Mecánica Cuántica demuestra - y es un hecho muy razonable - que, para un gas ideal,

$$Z = \phi(T)V, \quad (3.4.10)$$

en donde $\Phi(T)$ es una función característica del sistema. Por tanto,

$$\ln Z = \ln \phi(T) + \ln V. \quad (3.4.11)$$

Al derivar respecto de T obtenemos

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{\phi'(T)}{\phi(T)}. \quad (3.4.12)$$

Si sustituimos en (3.4.3) resulta

$$U = NkT^2 \frac{\phi'(T)}{\phi(T)} = N \Phi(T) \quad (3.4.13)$$

y también

$$T = \Psi\left(\frac{U}{N}\right). \quad (3.4.14)$$

Esta conclusión indica que la fracción U/T , del segundo miembro de (3.4.7), depende sólo de U y N . Ahora podemos derivar (3.4.7) parcialmente respecto de V :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = Nk \left(\frac{\partial \ln \frac{Z}{N}}{\partial V} \right)_{U,N}. \quad (3.4.15)$$

Entonces, con la ayuda de (3.4.11) podemos escribir

$$\ln \frac{Z}{N} = \ln \phi(T) + \ln V - \ln N \quad (3.4.16)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{Z}{N}}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{1}{V}. \quad (3.4.17)$$

Por tanto, al sustituir en (3.4.15), obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk}{V}, \quad (3.4.18)$$

que es la expresión estadística equivalente a (3.4.9). Al igualar (3.4.9) y (3.4.18), resulta

$$pV = NkT, \quad (3.4.19)$$

que es la *ecuación de estado del gas ideal* formado por N moléculas. Si recordamos la relación (3.2.6) entre número de moléculas y cantidad de sustancia, se ha de verificar

$$k = \frac{R}{\dot{u}}, \quad (3.4.20)$$

en donde R es la *constante de los gases*. Como anticipábamos en el § 3.1, esta expresión determina la *constante de Boltzmann k*.

Antes de seguir calculando más funciones de estado, vamos a volver por un momento al proceso considerado en el § 1.7 (fig. 1.7.1). La Termodinámica Clásica proporciona la expresión del cambio de entropía del gas ideal en cuestión al pasar del volumen V_1 al V a temperatura constante y, por tanto, a energía interna constante, que es $S_{\text{final}} - S_{\text{inic}} = nR \ln(V/V_1)$. Como $n = N/N$, si tenemos en cuenta (3.4.20), podemos escribir también $S_{\text{final}} - S_{\text{inic}} = Nk \ln(V/V_1) = k \ln(V/V_1)^N$. En el § 1.7 se obtuvo $\Omega_{\text{tot,final}}/\Omega_{\text{tot,inic}} = (V/V_1)^N$. Al tomar logaritmos se convierte en $\ln \Omega_{\text{tot,final}} - \ln \Omega_{\text{tot,inic}} = \ln(V/V_1)^N$. Cuando se compara esta expresión con la de las entropías, se infiere que S y Ω han de estar ligadas por una relación de dependencia de la forma $S = k \ln \Omega_{\text{tot}}$, esto es la *ecuación de Boltzmann-Planck* (3.1.12). Es interesante notar que un modelo tan simplista como el utilizado en el § 1.7 permitiera anticipar una ecuación tan importante y general.

Finalmente vamos a deducir las expresiones estadísticas del *potencial químico* μ y la *entalpía libre* G . Con la ayuda de (3.2.8) y (3.3.6), las podemos escribir inmediatamente:

$$\mu = -\dot{u} kT \alpha = -\dot{u} kT \ln \frac{Z}{N} = -RT \ln \frac{Z}{N}. \quad (3.4.21)$$

y

$$G = n\mu = \frac{N}{\dot{u}} \mu = -NkT \alpha = -NkT \ln \frac{Z}{N}. \quad (3.4.22)$$

Por otra parte, como a p y T constantes es V proporcional a N , (3.4.10) indica que Z será también proporcional a N . Por lo tanto, en (3.4.21) podemos sustituir Z/N por Z_m/N , si representamos por Z_m la función de partición de un mol a la p y T consideradas:

$$\mu = -RT \ln \frac{Z}{N} = -RT \ln \frac{Z_m}{\dot{u}}. \quad (3.4.23)$$

Las fórmulas (3.4.21) y (3.4.23) indican que todo aumento de la función de partición provoca una disminución del potencial químico. Existe, por tanto, una correspondencia entre la tendencia termodinámica hacia los menores valores de μ y la

estadística hacia los mayores valores de Z . Enseguida vamos a profundizar en esta cuestión.

§ 3.5. Equilibrio químico

Es evidente que el valor de la función de partición Z , definida por (3.3.4), depende del nivel a que se refieran las energías u_i de los estados cuánticos. Usualmente se toma como referencia el nivel energético más bajo accesible a la molécula que se considere. Ahora bien, cuando se estudia una reacción química, es necesario tomar un mismo nivel de referencia para las energías de las diversas especies moleculares que intervengan en ella. Por tanto, antes de estudiar estadísticamente el equilibrio químico, tenemos que investigar el efecto de un cambio del nivel de referencia sobre Z y otras funciones de estado.

Supongamos que, respecto de un cierto nivel de referencia arbitrario, el nivel energético más bajo de una especie molecular dada tiene la energía u_0 , la cual se denomina *energía en el punto cero*. Este nombre se debe al hecho de que esa será la energía de la molécula en el cero absoluto de temperatura. La energía de un estado cuántico cualquiera respecto del nivel tomado como referencia verificará

$$u'_i = u_0 + u_i, \quad (3.5.1)$$

en donde u_i representa la energía del estado cuántico referida al nivel energético más bajo de la molécula. La fórmula (3.5.1) expresa que la energía total de una partícula consta de dos partes: la *energía u_0 en el punto cero* y la *energía térmica u_i* . Este último nombre es muy expresivo, ya que la ocupación de los estados cuánticos de energías u_i no nulas depende de la temperatura del sistema y es nula a 0 K (si, como en nuestro caso, las partículas no están sometidas al Principio de Exclusión). Ahora podemos abordar la formulación de las diversas funciones de estado.

Con la ayuda de (2.1.2) y (3.5.1), se pone de manifiesto que la *energía interna* del sistema verifica

$$U' = \sum_i N_i u'_i = N u_0 + \sum_i N_i u_i = U_0 + U. \quad (3.5.2)$$

Veamos qué ocurre con la *función de partición*. Según la definición (3.3.4) y (3.5.1), se cumple

$$\begin{aligned} Z' &= \sum_i g_i e^{-\frac{u'_i}{kT}} = \dots \\ &= \sum_i g_i e^{-\frac{u_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{u_i}{kT}} = e^{-\frac{u_0}{kT}} Z. \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

Como comprobación, tomamos logaritmos en esta última y derivamos respecto de T :

$$\ln Z' = -\frac{u_o}{kT} + \ln Z, \quad (3.5.4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial T}\right)_V = \frac{u_o}{kT^2} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \quad (3.5.5)$$

Al aplicar este resultado en la expresión (3.4.3) de la energía interna obtenemos

$$U' = N u_o + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = U_o + U, \quad (3.5.6)$$

que confirma (3.5.2).

Pasemos a la *entalpía libre*. A la vista de (3.4.22) y (3.5.4) podemos escribir

$$\begin{aligned} G' &= -NkT \ln \frac{Z'}{N} = -NkT \left(-\frac{u_o}{kT} + \ln \frac{Z}{N} \right) = \dots \\ &\dots = U_o - NkT \ln \frac{Z}{N}. \end{aligned} \quad (3.5.7)$$

Esta última expresión es muy útil en el estudio de reacciones químicas, en las cuales las entalpías libres se refieren a un mismo nivel, mientras que la función de partición de cada especie molecular se refiere a su respectiva energía en el punto cero.

Ahora disponemos de los elementos necesarios para hallar una expresión estadística de la *constante de equilibrio* de una reacción entre gases ideales. Sabemos que el problema se reduce básicamente al cálculo de ΔG^o . Las entalpías libres verifican (3.5.7), luego el *potencial químico* genérico μ_i verificará

$$\mu_i = U_{io} - kT \ln \frac{Z_i}{\tilde{u}} = U_{io} - RT \ln \frac{Z_i}{\tilde{u}}. \quad (3.5.8)$$

Por tanto podemos escribir

$$\begin{aligned} \Delta G_r^o &= \sum_i \nu_i \mu_i^o = \sum_i \nu_i U_{io}^o - RT \sum_i \nu_i \ln \frac{Z_i^o}{\tilde{u}} = \dots \\ &\dots = \Delta U_{ro}^o - RT \ln \prod_i \left(\frac{Z_i^o}{\tilde{u}} \right)^{\nu_i} = \dots \\ &\dots = \Delta U_{ro}^o - RT \ln \left(\tilde{u}^{-\Delta \nu} K_{Z^o} \right) \end{aligned} \quad (3.5.9)$$

y, para la constante de equilibrio,

$$K_a = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-\Delta U_{ro}^\circ}{RT} + \ln(\prod_i^{-\Delta v} K_{z_o}^\circ)} = \dots \quad (3.5.10)$$

$$\dots = e^{\frac{-\Delta U_{ro}^\circ}{RT}} \prod_i^{-\Delta v} K_{z_o}^\circ \quad ,$$

que es la expresión buscada. En ella vemos que la constante de equilibrio contiene un factor *exponencial*, de carácter *energético* y otro K_{z_o} , formado por funciones de partición, de naturaleza *probabilística*. El primer factor es tanto mayor cuanto más negativo sea el incremento de energía normal en el punto cero. El segundo es tanto mayor cuanto mayores sean las funciones de partición normales de los productos frente a las de los reactivos. Cuando la temperatura es elevada, la exponencial se aproxima a la unidad y la constante de equilibrio queda determinada predominantemente por K_{z_o} . A temperaturas menores, el factor exponencial puede convertirse en el prevaeciente. Todos estos hechos arrojan nueva luz sobre la naturaleza del equilibrio químico y complementan el análisis termodinámico tradicional.

El resultado anterior no es sólo interesante desde el punto de vista teórico o conceptual. Es además muy útil para el cálculo de constantes de equilibrio. El incremento de energía en el punto cero se determina mediante extrapolación de datos termoquímicos hasta 0 K y las funciones de partición moleculares se calculan a partir de datos espectroscópicos. La aproximación obtenida suele ser excelente, hasta el punto de que, a veces, este procedimiento es el más satisfactorio.

La deducción de (3.5.10) se ha basado en la noción termodinámica clásica de constante de equilibrio. Es posible llegar al mismo resultado a partir de un planteamiento puramente estadístico, sin recurrir a conceptos termodinámicos previos. Ilustraremos este procedimiento con un ejemplo muy simple, que facilitará la comprensión de los aspectos esenciales.

Consideremos el equilibrio $A \rightleftharpoons B$ entre dos isómeros gaseosos ideales **A** y **B**. En la figura 3.5.1 se representan los niveles energéticos accesibles a cada isómero. Para simplificar la representación gráfica, se han dibujado iguales las multiplicidades g_{A_i} y g_{B_j} de todos los niveles de ambas formas; además se han supuesto uniformes los espaciados entre los niveles de cada forma. El problema se plantea en los siguientes términos: *De una gran cantidad N de moléculas, ¿cuántas ocuparán niveles A y cuántas niveles B?* La ocupación de los diversos niveles seguirá una ley de distribución de Maxwell-Boltzmann (3.3.7) única, independientemente del isómero que sea, ya que se supone que la reacción es lo suficientemente rápida en ambos sentidos como para que las moléculas tomen libremente la forma que corresponda a cada estado cuántico. Tendremos, por tanto, una distribución M-B única, a la que obedecerán indistintamente las moléculas que ocupen tanto niveles **A** como niveles **B**.

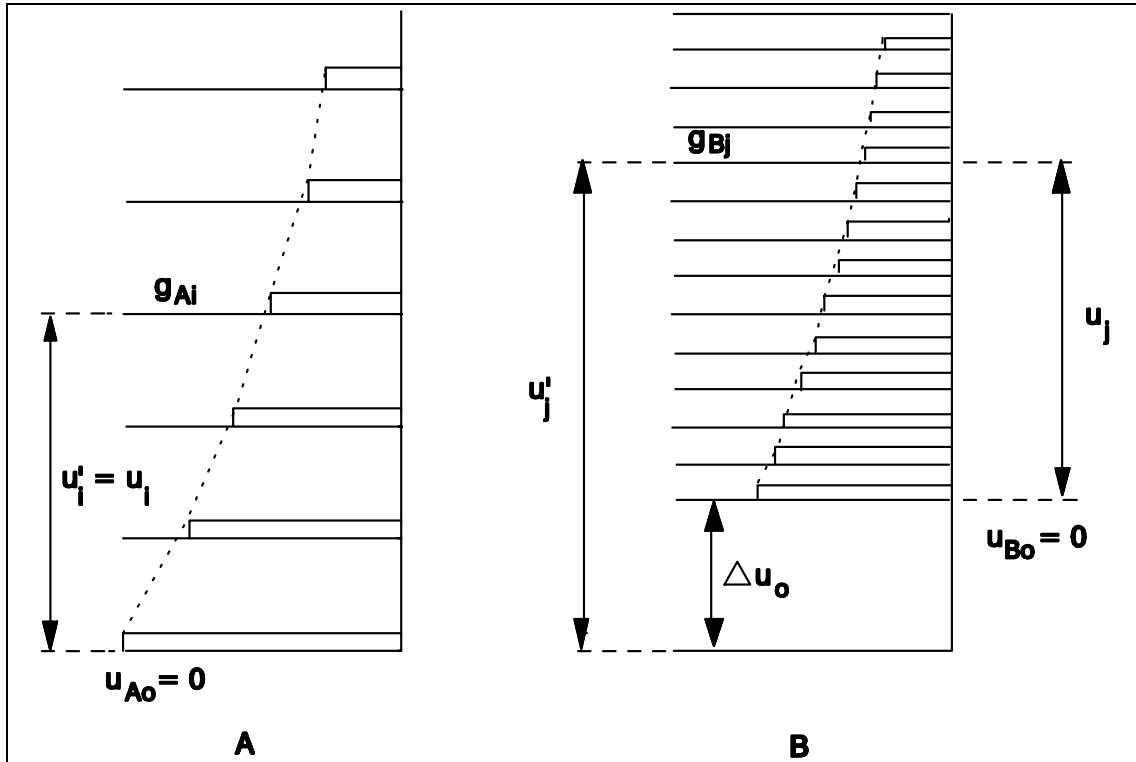


Figura 3.5.1

Si los espaciados entre los niveles **A** y entre los niveles **B** fuesen iguales, las multiplicidades también lo fueran y Δu_0 fuese positivo, el diagrama de la figura 3.5.1 indica que la forma **A** sería la predominante en equilibrio. Si, en cambio, el espaciado de los niveles **B** fuese sensiblemente menor, tal como se ha dibujado en la figura, la forma **B** podría ser la más abundante en equilibrio, a pesar del salto Δu_0 positivo.

A una cierta temperatura **T**, para todo nivel, sea **A** o **B**, se verifica, de acuerdo con la distribución M-B (3.3.7),

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{u_i}{kT}}, \quad (3.5.11)$$

con todas las energías referidas a un mismo nivel, que es el $u_{A0} = 0$. Para los niveles **A** esta expresión toma la forma

$$N_{Ai} = \frac{N}{Z} g_{Ai} e^{-\frac{u_i}{kT}} = \frac{N}{Z} g_{Ai} e^{-\frac{u_i}{kT}} \quad (3.5.12)$$

y para los **B**,

$$\begin{aligned} N_{Bj} &= \frac{N}{Z} g_{Bj} e^{-\frac{u'_j}{kT}} = \dots \\ &\dots = e^{-\frac{\Delta u_0}{kT}} \frac{N}{Z} g_{Bj} e^{-\frac{u_j}{kT}}. \end{aligned} \quad (3.5.13)$$

Como interesan los números totales N_A y N_B de moléculas de las formas **A** y **B**,

realizaremos las correspondientes sumaciones sobre (3.5.12) y (3.5.13):

$$N_A = \frac{N}{Z} \sum_A g_{Ai} e^{-\frac{u_i}{kT}} = \frac{N}{Z} Z_A \quad , \quad (3.5.14)$$

$$\begin{aligned} N_B &= e^{-\frac{\Delta u_o}{kT}} \frac{N}{Z} \sum_B g_{Bj} e^{-\frac{u_j}{kT}} = \dots \\ &\dots = e^{-\frac{\Delta u_o}{kT}} \frac{N}{Z} Z_B . \end{aligned} \quad (3.5.15)$$

Al dividir (3.5.15) por (3.5.14), se obtiene

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-\frac{\Delta u_o}{kT}} \frac{Z_B}{Z_A} \quad , \quad (3.5.16)$$

que resuelve el problema planteado.

El segundo miembro de (3.5.16) es, en rigor, una forma particular de (3.5.10). Por una parte, $\Delta u_o/kT = \Delta U^o_{ro}/RT$. En cuanto a las funciones de partición, según (3.4.10), para una T dada, sus valores varían en proporción al volumen V del sistema. Se obtendrá el valor normal Z^o cuando el volumen se haga igual al V_{mo} de un mol a la presión normal y la temperatura T , así que $Z_A/Z_A^o = Z_B/Z_B^o = V/V_{mo}$ y $Z_B/Z_A = Z_B^o/Z_A^o$.

En (3.5.16) se aprecia que N_B/N_A aumenta con $\exp(-\Delta u_o/kT)$, que es el *factor energético*, y con Z_B/Z_A , que es el *factor probabilístico*. El primer factor refleja una tendencia a la forma de menor energía, ya que la exponencial disminuye fuertemente al aumentar Δu_o , y se hace muy grande, en cambio, para valores suficientemente negativos de Δu_o . El segundo factor favorece la forma que tenga más estados cuánticos accesibles.

A temperaturas elevadas, $\exp(-\Delta u_o/kT)$ se aproxima a la unidad, con lo que N_B/N_A queda determinada primordialmente por Z_B/Z_A . Como también se aproximarán a la unidad las exponenciales $\exp(-\Delta u_i/kT)$, éstas tenderán a la suma de las multiplicidades de cada forma. En consecuencia, las temperaturas elevadas desplazan el equilibrio hacia la forma realizada por más estados cuánticos. Predomina, pues, la tendencia al *mayor desorden en el sistema*. A temperaturas bajas es $\exp(-\Delta u_o/kT)$ el factor que prevalece y el equilibrio se desplaza hacia la forma de menor energía, *aumentando el desorden en el ambiente* con el calor cedido, como se vió en el § 1.7. En estas condiciones, además, el equilibrio dependerá marcadamente de la temperatura.

CAPITULO 4

EL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

§ 4.1. Cálculo de entropías

Como hemos visto en el § 3.1, el *Postulado de Boltzmann* hace posible el cálculo de *entropías absolutas* con la ayuda de las ecuaciones (3.1.12) o (3.1.13). En aquellos sistemas en que sea factible la determinación teórica de Ω , la *Termodinámica Estadística* resuelve completamente el problema. Eso ocurre, como se ha evidenciado en el capítulo precedente, con los *gases ideales*. Enseguida comprobaremos que también sucede con los *cristales perfectos*. Entre ambos extremos - de orden y desorden máximos - hay toda una sucesión de casos intermedios, cuyo tratamiento no es tan simple. Existen modelos manejables para los gases reales y los cristales imperfectos. La cuestión es mucho más ardua para los líquidos, de los que todavía no existe un modelo estadístico suficientemente satisfactorio y aplicable en general.

La Termodinámica Clásica permite la determinación de las funciones termodinámicas U , H y S , salvo constantes aditivas. En el caso de U y H , se salva esta dificultad con la determinación experimental y tabulación de los *calores de formación*, los cuales, con la ayuda del Primer Principio, hacen posible el cálculo del ΔU_r° y ΔH_r° de una reacción cualquiera a 25°C . Con las fórmulas de Kirchhoff y recurriendo a una tabla de *calores molares*, se pasa a otra temperatura cualquiera. Para la determinación de ΔF_r° y ΔG_r° haría falta, además, conocer las *entropías de formación*, con las que se calcularía ΔS_r° y se pasaría de ΔU_r° y ΔH_r° a ΔF_r° y ΔG_r° mediante sustracción del producto $T\Delta S_r^\circ$. La Termodinámica Estadística hace innecesaria, en principio, esta información experimental adicional, al permitir el cálculo directo de entropías, aunque el problema práctico no esté todavía resuelto en todos los casos posibles.

El conocimiento de las entropías absolutas es extraordinariamente útil, por ejemplo, en la determinación teórica de constantes de equilibrio. Una vez conocidos el ΔH_r° y el ΔS_r° de una reacción a una cierta temperatura, es inmediato el cálculo de ΔG_r° y de la constante de equilibrio, sin necesidad de información adicional alguna.

En relación con el cálculo de entropías hay un hecho particular, de gran trascendencia teórica y práctica. Es éste el valor que toma la entropía a *muy bajas temperaturas*, en las proximidades del cero absoluto. En el § 1.4 se trató un ejemplo sumamente simple, que sirvió - entre otras cosas - para poner de manifiesto el rápido crecimiento de

Ω_{tot} con la energía U . En el cero absoluto, la energía U será nula y en la tabla 1.4.2 se observa que $\Omega_{\text{tot}} = 1$. En tal estado, la *ecuación de Boltzmann-Planck* (3.1.12) indica que, $S = 0$ y la entropía de ese sistema en el cero absoluto es nula, como se anticipó entonces. En el ejemplo en cuestión, eso se ha debido a que la *multiplicidad g_0 del nivel más bajo es la unidad*, lo cual veremos enseguida que es lo más frecuente. En general g_0 puede no ser la unidad, pero suele ser un número relativamente pequeño y, a consecuencia de (3.1.12), la entropía en el cero absoluto resulta ser prácticamente nula.

Si la entropía fuese efectivamente nula a 0 K , el Segundo Principio nos permitiría el cálculo de entropías absolutas mediante integración de dq/T entre 0 K y la temperatura deseada, según un camino reversible. En Termodinámica Clásica, el estudio de la entropía y sus cambios en el cero absoluto constituye el dominio del *Tercer Principio*, que nosotros vamos a abordar, en cambio, desde el punto de vista estadístico. Con este fin, hemos de empezar por establecer un modelo adecuado para la materia a temperaturas muy bajas.

§ 4.2. Modelo cristalino

A temperaturas muy bajas, el estado más estable de la materia es el *cristalino*. Es posible que, al enfriar un cuerpo, no tome el estado cristalino, tal como sucede con los *vidrios*, pero entonces no se encontrará en su forma más estable, que sería la *cristalina*. Más adelante volveremos sobre esto y ahora nos limitaremos al *cristal perfecto o ideal*.

El cristal perfecto puede ser considerado como una estructura tridimensional de puntos, en cada uno de los cuales tiene su puesto una partícula (átomo, molécula, ión,...). Cada partícula puede vibrar a un lado y otro del puesto que le corresponda, tanto más enérgicamente cuanto mayor sea la temperatura del cristal. El movimiento de traslación aleatorio existente en los gases es sustituido en los sólidos por este movimiento de vibración reticular. En los sólidos formados exclusivamente por átomos o iones, éste será el único movimiento existente. En los sólidos moleculares, las posiciones de la estructura cristalina están ocupadas por moléculas, que podrán tener movimientos de vibración y rotación internos, los cuales contribuyen a las energías y multiplicidades de los niveles energéticos posibles.

Las partículas de una misma especie son totalmente indiscernibles, por supuesto, pero ahora podemos asignar un estado cuántico de vibración a cada puesto, el cual queda identificado por su posición en la estructura cristalina. Carece de sentido preguntarse *cuál* es la partícula que ocupa un puesto determinado en la estructura. En cambio, las posiciones sí que son *discernibles* y el recuento de microestados posibles se reduce a investigar la distribución de estados cuánticos vibracionales entre un conjunto de puestos *localizados* y, por tanto, *discernibles*, ocupados por partículas indiscernibles.

Cada lugar de la estructura cristalina puede ser asociado con el estado cuántico de la partícula que lo ocupe. Por consiguiente, a partir de ahora podemos manejarlo formalmente como una individualidad o partícula discernible, identificada por su posición en la red, y representar el cristal mediante un modelo constituido por N partículas *discernibles*, que no ejercen entre sí otra acción que el intercambio de energía para mante-

ner el equilibrio térmico. Supondremos, como en el § 1.4, que las partículas pueden encontrarse en los niveles energéticos $\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \dots$, de multiplicidades respectivas $\mathbf{g}_0, \mathbf{g}_1, \dots$. Tenemos que calcular el número Ω de microestados que corresponden a una distribución genérica, definida por el número de partículas $\mathbf{N}_0, \mathbf{N}_1, \dots$ que se encuentran en cada nivel. Como se trata de *partículas discernibles*, el modelo estadístico que vamos a desarrollar es el de *Maxwell-Boltzmann (M-B)*, citado en el § 2.2.

Seguiremos un proceso análogo al utilizado en el § 2.3 para el modelo B-E. Tenemos que calcular, en primer lugar, el número ω_i de formas diferentes en que se pueden repartir las \mathbf{N}_i partículas del nivel \mathbf{u}_i entre los \mathbf{g}_i estados cuánticos de dicho nivel. Una partícula, que llamaremos **1**, de las que ocupan el nivel, puede encontrarse en uno cualquiera de los \mathbf{g}_i estados cuánticos de dicho nivel, luego puede hacerlo de \mathbf{g}_i formas diferentes. Para cada una de estas posibilidades, otra partícula **2** del mismo nivel podrá también encontrarse en uno cualquiera de los \mathbf{g}_i estados cuánticos, luego el conjunto de las dos partículas da lugar a \mathbf{g}_i^2 disposiciones posibles. Por extensión de este razonamiento, llegamos a la conclusión de que el número ω_i de formas en que las \mathbf{N}_i partículas se pueden repartir entre los \mathbf{g}_i estados cuánticos del nivel \mathbf{u}_i es

$$\omega_i = g_i^{N_i} . \quad (4.2.1)$$

Mediante un proceso análogo al que nos llevó de (2.3.1) a (2.3.2), podemos concluir que, una vez determinadas las \mathbf{N}_0 partículas que se encuentran en el nivel \mathbf{u}_0 , las \mathbf{N}_1 que se encuentran en el \mathbf{u}_1, \dots , las \mathbf{N}_i que se encuentran en el \mathbf{u}_i, \dots , hay $\prod \mathbf{g}_i^{N_i}$ formas distintas de repartirlas entre los diversos estados cuánticos de todos los niveles. Ahora nos queda ver de cuántas formas diferentes se pueden seleccionar las partículas asignadas a cada nivel energético. Las partículas se pueden ordenar de $\mathbf{N}!$ formas distintas, pero estas ordenaciones se pueden reunir en grupos de $\mathbf{N}_0!$ equivalentes, que se obtienen mediante permutación de las partículas que se encuentran en el nivel \mathbf{u}_0 . Ahora bien, por cada una de las $\mathbf{N}_0!$ permutaciones del nivel \mathbf{u}_0 , se pueden realizar las $\mathbf{N}_1!$ del \mathbf{u}_1 y así sucesivamente hasta el último nivel. Así que las $\mathbf{N}!$ ordenaciones se pueden reunir en grupos de $\mathbf{N}_0! \mathbf{N}_1! \dots \mathbf{N}_i! \dots$ equivalentes y $\mathbf{N}!$ ha de dividirse por ese producto. El número Ω de microestados distintos es, pues

$$\Omega = \mathbf{N}! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} . \quad (4.2.2)$$

Esta expresión es la fundamental del *Modelo de Maxwell-Boltzmann (M-B)*. Si la comparamos con la (3.1.15) del *Modelo de Bose-Einstein (B-E)*, válida cuando $\mathbf{g}_i \gg \mathbf{N}_i$, observamos que el valor de Ω del modelo M-B es $\mathbf{N}!$ veces mayor que el modelo B-E.

Ahora tenemos que hallar la distribución más probable, sujeta a las condiciones (2.1.1) y (2.1.2) de constancia de \mathbf{N} y \mathbf{U} , para lo que seguiremos el método aplicado en el § 2.6 para el modelo B-E. Tenemos que determinar $\ln \Omega$ con el fin de introducirlo en las *ecuaciones de Lagrange* (2.6.5). Para ello aplicaremos la *fórmula de Stirling* (2.5.3) a la expresión (4.2.2) de Ω :

$$\ln \Omega = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (4.2.3)$$

Al derivar, como $N!$ es constante, obtenemos

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = \ln g_i - \ln N_i - 1 + 1 = \ln \frac{g_i}{N_i} \quad (4.2.4)$$

y, al sustituir en (2.6.5),

$$\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta u_i = 0 \quad (4.2.5)$$

De aquí resulta

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta u_i} \quad (4.2.6)$$

que expresa la *Ley de Distribución de Maxwell-Boltzmann* y coincide con (2.8.2), forma límite sobre la que vimos que convergen los dos modelos cuánticos.

Conviene advertir que, aunque los modelos M-B y B-E conduzcan a una misma distribución cuando $g_i \gg N_i$, los valores resultantes para la entropía, según (3.1.13), son diferentes. Debido a esto, cuando se aplica el modelo M-B a un gas - que fue para lo que se desarrolló originalmente -, se produce un gran error por exceso en los valores obtenidos para la entropía. En efecto, si comparamos las expresiones (4.2.2) y (3.1.15) de Ω , resulta

$$\Omega_{M-B} = N! \Omega_{B-E} \quad (4.2.7)$$

y, a consecuencia de (3.1.12),

$$\begin{aligned} S_{M-B} &= k \ln \Omega_{M-B} = k \ln \Omega_{B-E} + k \ln N! = \\ &= S_{B-E} + k \ln N! \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

El término $k \ln N!$ se denomina *corrección de indiscernibilidad*. Con la ayuda de la fórmula de Stirling (2.5.3), su valor para un mol será $k(N \ln N - N) = R(\ln N - 1) = 447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, del mismo orden de magnitud que las entropías molares de los gases. Por este motivo, la aplicación del modelo M-B a los gases conduciría a errores inadmisibles en las entropías. En la práctica se puede corregir este problema restando la corrección de indiscernibilidad a los valores de S calculados. Así resulta el *Modelo M-B corregido*, que proporciona una excelente aproximación a los modelos cuánticos siempre que sea $g_i \gg N_i$.

En cuanto a los parámetros α y β , de acuerdo con lo indicado en el § 3.2, sus valores vienen dados por las mismas expresiones (3.2.7) y (3.2.8) allí deducidas.

§ 4.3. Entropías en el cero absoluto

Una vez que disponemos de un modelo adecuado para el estado cristalino, es inmediata la determinación de la entropía a 0 K . A dicha temperatura, todas las partículas se encontrarán en el nivel energético más bajo y la expresión (4.1.2) del peso estadístico se reducirá a

$$\Omega = g_o^N \quad (4.3.1)$$

y, por aplicación de (3.1.12), la entropía resulta ser

$$S = Nk \ln g_o \quad (4.3.2)$$

o, para un mol,

$$S_m = N k \ln g_o = R \ln g_o \quad (4.3.3)$$

El problema se reduce, por tanto, a la determinación de la multiplicidad g_o . En todo *crystal perfecto* a muy bajas temperaturas, la energía es tan baja que sólo se excitan los estados cuánticos de vibración reticular. Los niveles energéticos de vibración reticular tienen multiplicidad unidad, luego $g_o = 1$ y $S = 0$. Por lo tanto, *la entropía de todo crystal perfecto en el cero absoluto es nula*.

Este hecho no es demostrable en Termodinámica Clásica. Por ello se le agrega como un postulado adicional, debido a Planck, con el nombre de *Tercer Principio de la Termodinámica*.

Cuando se enfría suficientemente la materia, su estado de equilibrio termodinámico es el cristalino. Si se trata de una disolución sólida, la solubilidad irá disminuyendo al enfriar y tenderá a descomponerse en cristales puros (elementos o compuestos químicos). La forma más estable en el cero absoluto será, pues, el cristal perfecto. Sólo en estas circunstancias tendrá vigencia el Tercer Principio.

Como los procesos de difusión en estado sólido se hacen extraordinariamente lentos a temperaturas muy bajas, es fácil encontrarse con materia fuera de equilibrio y, en tales casos, no es aplicable el Tercer Principio. Veamos los más característicos:

a) *Estados "congelados"*. Consideremos un cristal molecular, formado por moléculas diatómicas asimétricas **AB**. Son posibles dos estructuras cristalinas perfectas, de energías casi idénticas, que pueden esquematizarse así:

A-B A-B A-B A-B A-B ...

A-B B-A A-B B-A A-B ...

Debido a que los movimientos de rotación moleculares cesan prácticamente a muy bajas temperaturas, la estructura que llega al cero absoluto tendrá aleatoriamente moléculas con las orientaciones **A-B** o **B-A**. Las moléculas tendrán, pues, dos formas de encontrarse en su nivel energético más bajo y será $g_0 = 2$. Por aplicación de (4.11) resulta que $S_m = R \ln 2 = 5,76 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, hecho que tiene una amplia confirmación experimental. Esto se puede interpretar también como una entropía residual de mezcla de moléculas con orientaciones opuestas.

b) *Mezcla de isótopos*. Todo cristal de un elemento químico es en rigor una disolución sólida de diversos isótopos. Esto da lugar a una cierta entropía de mezcla, que no se anula al llegar al cero absoluto, porque ni se forma una estructura ordenada ni se descompone el cristal en tantas fases distintas como isótopos existan, aunque el equilibrio termodinámico corresponda a una de estas dos posibilidades.

En Termodinámica Química este hecho no tiene trascendencia práctica alguna, porque la composición isotópica permanece inalterada en las reacciones químicas y la entropía residual es la misma en productos y reactivos. Por tanto, el ΔS de las reacciones no resulta afectado.

c) *Vidrios*. Cuando se enfría suficientemente un líquido, pasa a ser más estable el sólido cristalino, pero es posible que permanezca como líquido subenfriado, en *equilibrio metastable*. La entropía del líquido subenfriado es bastante mayor que la del sólido cristalino, dado que tiene más posibilidades de movimientos moleculares. A veces, el líquido subenfriado es tan viscoso que no puede producirse la cristalización con una velocidad apreciable. Ese estado, que puede tener la rigidez de un sólido, pero carece de estructura cristalina, se denomina *estado vítreo*. Si un vidrio se encuentra en el cero absoluto, tendrá una entropía apreciable, debida a su falta de estructura ordenada.

§ 4.4. Entropías según el Tercer Principio

La Termodinámica Estadística permite determinar la entropía absoluta de todo sistema en el que sea posible calcular S . Las entropías obtenidas por este procedimiento se llaman *entropías estadísticas*. Existe un camino alternativo, proporcionado por la Termodinámica Clásica, tal como anticipábamos en el § 4.1. Si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico a 0 K , su entropía ha de ser nula y entonces el Segundo Principio nos permite calcular la entropía a cualquier temperatura por integración de dq/T a lo largo de un camino *reversible*, esto es con el sistema en *equilibrio termodinámico*. Veamos cómo se procede en la práctica.

En principio, para la entropía molar de una sustancia cristalina se emplearía la fórmula

$$S_m = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad , \quad (4.4.1)$$

pero hay que tener presentes las discontinuidades que pueden producirse en los eventuales cambios de forma cristalina o de estado de agregación. Por ejemplo, si a una temperatura T_1 se produce la transformación en estado sólido de una forma cristalina α a otra β , la entropía experimentará el cambio

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_1} = \frac{\lambda_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_1} \quad . \quad (4.4.2)$$

Naturalmente, por debajo de T_1 se introducirá en (4.4.1) el calor molar de la forma α y a partir de T_1 se sustituirá por el de la forma β hasta la siguiente transformación o hasta el punto de fusión.

Como en la práctica no se dispone de datos por debajo de una cierta temperatura T^* (corrientemente no muy inferior a 1 K), es preciso recurrir a una extrapolación teórica. Afortunadamente, la Mecánica Cuántica proporciona una expresión del calor molar de las sustancias cristalinas a muy bajas temperaturas. Es ésta la *ecuación de Debye*:

$$C_p = aT^3 \quad , \quad (4.4.3)$$

que tiene una excelente aproximación. Si el valor experimental obtenido a la temperatura más baja T^* se representa por C_p^* , será $a = C_p^*/(T^*)^3$ y

$$\begin{aligned} S_m(T^*) &= \int_0^{T^*} \frac{C_p dT}{T} = \\ &= a \int_0^{T^*} T^2 dT = \frac{a}{3} (T^*)^3 = \frac{C_p^*}{3} \quad . \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

Si la forma β llega hasta su temperatura de fusión T_f sin que se produzca ninguna otra transformación en estado sólido, podemos escribir

$$\begin{aligned}
S_m(T) = & \frac{C_p^*}{3} + \int_{T^*}^{T_1} \frac{C_p(\alpha)}{T} dT + \\
& + \frac{\lambda_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_1} + \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p(\beta)}{T} dT + \\
& + \frac{\lambda_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p(liq)}{T} dT .
\end{aligned}
\tag{4.4.5}$$

Al llegar al punto de ebullición se procedería de un modo enteramente análogo. En la figura 4.4.1 se representa gráficamente el procedimiento, cuyo resultado son las llamadas *entropías según el Tercer Principio*

Mediante este procedimiento se calculan las entropías utilizando los mismos datos que en Termoquímica, de naturaleza puramente calorífica. Los resultados que se obtienen suelen concordar muy bien con los experimentales. Cuando se producen desviaciones apreciables, es debido a que no se han tomado los datos caloríficos en estado de *equilibrio termodinámico*, corrientemente por darse circunstancias como las mencionadas en el §4.3.

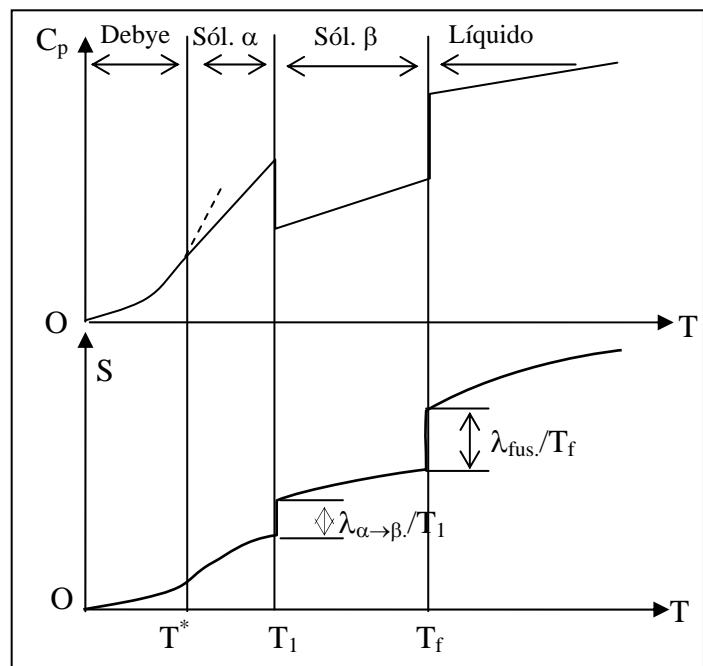


Figura 4.4.1

§ 4.5. Inaccessibilidad del cero absoluto

Al aplicar el Segundo Principio de la Termodinámica a las máquinas térmicas, es frecuente encontrarse con cocientes de temperaturas absolutas. Por ejemplo, lo que determina el rendimiento de una máquina reversible es la relación entre las temperaturas del foco calorífico caliente y el frío, y no su diferencia. Por ejemplo, una máquina reversible que funcione entre **900** y **300 K** tiene el mismo rendimiento que otra análoga que

lo hiciese a temperaturas mil veces menores, entre **0,9** y **0,3 K**, con un salto de temperatura mil veces menor. También puede afirmarse que se necesitará el mismo trabajo para refrigerar reversiblemente un cuerpo de **300** a **100 K** que de **0,3** a **0,1 K**, así mismo con un salto de temperatura mil veces menor. Esto parece indicar la existencia de una dificultad creciente para enfriar la materia hacia el cero absoluto.

En la búsqueda de temperaturas muy bajas, el problema característico es *enfriar un cuerpo por debajo de la temperatura del objeto más frío existente en el laboratorio*. Para ello habrá que recurrir a procesos adiabáticos, en los que se realice trabajo a costa de la propia energía interna y ocasionando así un "auto-enfriamiento". Consideremos un sistema cerrado y en equilibrio interno, que pretendemos enfriar. Como su estado quedará determinado por dos propiedades termodinámicas, escogeremos la

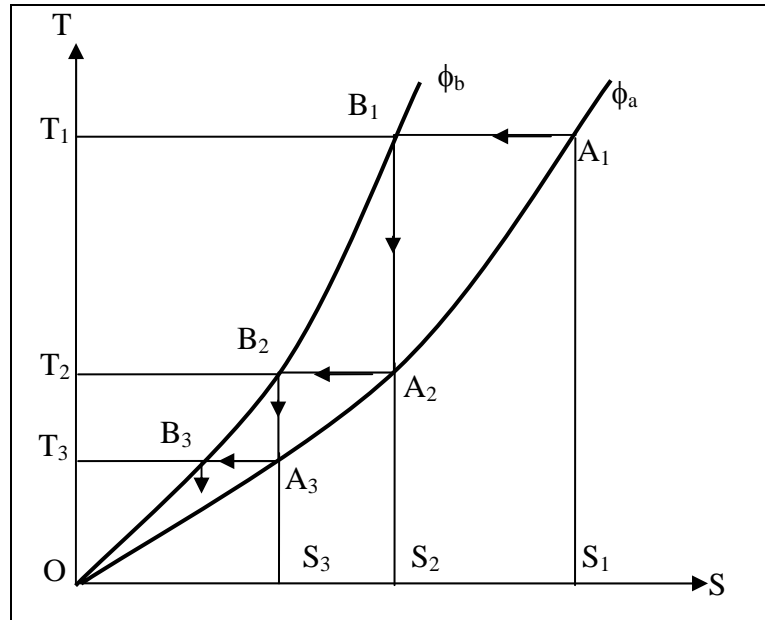


Figura 4.5.1

entropía **S** y otra ϕ distinta de la temperatura (en el caso de un gas, podría ser la presión). La temperatura **T** quedará, pues, determinada por **S** y ϕ . Si damos a ϕ un valor constante ϕ_a y variamos **S**, la temperatura variará también, como se dibuja en el *diagrama entrópico* (**S**, **T**) de la figura 4.5.1. Como, según el Tercer Principio, la entropía **S** ha de ser nula en el cero absoluto, el punto representativo del estado del sistema describirá una curva que ha de pasar por el origen de coordenadas. Análogamente ocurrirá para la curva correspondiente a otro valor ϕ_b de ϕ .

Tomemos un estado **A₁** y variemos ϕ isotérmicamente desde ϕ_a hasta ϕ_b , con lo que pasamos al estado **B₁**, y si la curva ϕ_b se encuentra a la izquierda de la de ϕ_a y el proceso ha sido reversible, el sistema cede el calor $T_1(S_1 - S_2)$ al ambiente. Si se tratase de un gas y ϕ fuera su presión, habría sido simplemente una compresión isoterma reversible. Aislamos el sistema del ambiente y volvemos ϕ a su valor primitivo ϕ_a , ahora según un proceso adiabático reversible (en el caso del gas, una expansión adiabática reversible). Dado que la entropía ha de permanecer constante, el nuevo estado **A₂** tiene la misma entropía **S₂** que el **B₁**. Se ha producido así un enfriamiento **T₁-T₂**.

A partir del estado **A₂**, se puede ejecutar un proceso análogo **A₂-B₂-A₃**, que resultará en un nuevo enfriamiento. Mediante sucesivas repeticiones se puede enfriar el sistema más y más, pero como las curvas llegan a encontrarse en el origen, *es imposible llegar al cero absoluto con un número finito de operaciones*.

Hay que notar que, para el razonamiento seguido, basta con que las curvas ϕ_a y ϕ_b se corten sobre el eje de abscisas, sin que sea necesario que la intersección se produzca precisamente en el origen de coordenadas. En otras palabras, para la inaccesibilidad del cero absoluto bastaría con que fueran nulos los cambios entrópicos reversibles en el cero absoluto. Este fué precisamente un enunciado primitivo del Tercer Principio, debido a Nernst, antes de su formulación estadística.

El método que acabamos de describir se utiliza corrientemente para la obtención de temperaturas muy bajas. En la práctica interesa escoger una función ϕ de la que dependa fuertemente la temperatura. El sistema puede ser un gas, si la temperatura no es muy baja. En ese caso ya hemos indicado que la función ϕ es la presión y el proceso consiste en compresiones isotérmicas y expansiones adiabáticas sucesivas. Cuando las temperaturas son muy bajas y prevalece el estado cristalino, se emplea un cuerpo paramagnético, en cuyo caso la función ϕ es la intensidad de un campo magnético aplicado. Cada etapa del proceso consiste ahora en una imantación isoterma, seguida de una desimantación adiabática, durante la cual se produce el enfriamiento.

CAPITULO 5

QUÍMICA DE LAS SUPERFICIES

§ 5.1. Generalidades

En el estudio de los sistemas heterogéneos, se supuso que están formados por fases perfectamente homogéneas separadas unas de otras por superficies de discontinuidad para las propiedades intensivas. En realidad, dichas superficies han de ser sustituidas por zonas de transición, de pequeño espesor, a través de las cuales las propiedades intensivas pasan más o menos gradualmente de los valores de una a otra fase.

Es evidente que las moléculas cercanas al límite de una fase no se encuentran en las mismas condiciones que las que están más en su interior. Para estudiar con precisión un sistema, es necesario investigar las propiedades de esas delgadas zonas interfásicas, cuyo espesor es del orden de magnitud de las dimensiones moleculares.

Muchas veces el error debido a no tomar en consideración los fenómenos superficiales es despreciable. En cambio, otras veces es indispensable considerarlos. Tal cosa ocurrirá cuando gran parte de la materia que constituya el sistema se encuentre cerca de las superficies de separación, como sucede si alguna fase está finamente dividida en pequeñas porciones.

§ 5.2.- Superficies líquidas

Las fuerzas de atracción intermoleculares en los líquidos son lo suficientemente intensas para asegurar su cohesión interna, que es la que los diferencia de los gases. Precisamente por ello se forman las interfases líquido-gas, que permiten distinguir la fase líquida de la gaseosa.

Las moléculas que se encuentran en el seno del líquido experimentan iguales fuerzas de atracción en todas direcciones, con una resultante nula (figura 5.2.1). Las moléculas muy próximas a la interfase líquido-gas, en cambio, están sometidas a fuerzas que no se equilibran, dando lugar a una resultante dirigida hacia el interior del líquido. Esta fuerza resultante por unidad de longitud superficial se define como la tensión superficial del líquido.

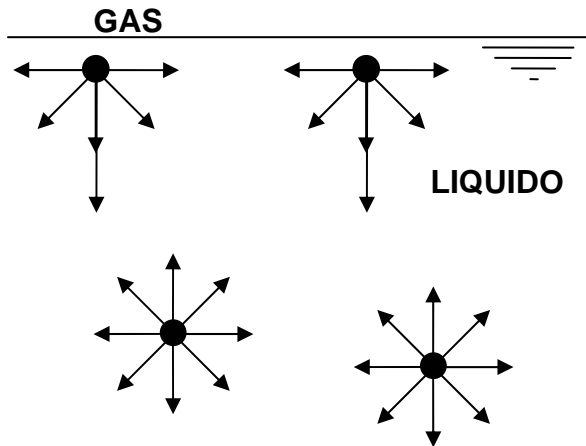


Figura 5.2.1

Así mismo, para llevar moléculas desde el seno a la superficie del líquido, es preciso realizar un trabajo útil, que supondrá a su vez la creación de entalpía libre en la superficie. Así se explica, por ejemplo, que los líquidos tiendan a reducir sus superficies libres, de modo que las gotas tomen una forma esférica, que es la de menor área para un volumen dado.

De lo anterior se desprende que debe existir una equivalencia entre la tensión superficial y la entalpía libre superficial, tal como veremos a continuación.

En la figura 5.2.2 se representa una lámina delgada de un líquido adherido a un bastidor que tiene un lado móvil, el cual puede moverse como un pistón. Si se produce un desplazamiento dx mediante la fuerza f , se habrá creado una superficie de área $2l dx$, ya que la lámina líquida tiene dos caras. Se produce así una entalpía libre $2\gamma l dx$, si el proceso se realiza a temperatura y presión

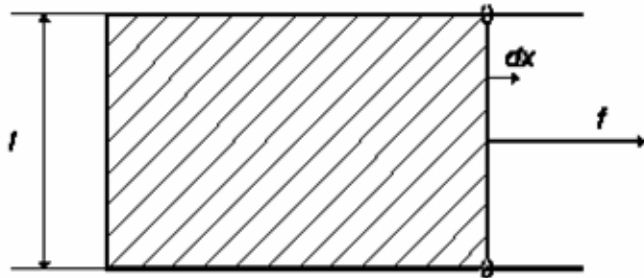


Figura 5.2.2

constantes y se representa por γ la entalpía libre por unidad de área. El trabajo útil realizado contra el sistema será $f dx$, que ha de ser igual a la entalpía libre creada:

$$f dx = 2\gamma l dx, \quad (5.2.1)$$

de donde se obtiene

$$f = 2\gamma l. \quad (5.2.2)$$

Estos resultados nos permiten interpretar también γ como fuerza ejercida por unidad de longitud de una superficie líquida como se había definido inicialmente.

Los líquidos con fuerzas intermoleculares intensas tienen valores elevados de tensión superficial. Así ocurre, por ejemplo, con el agua, los metales fundidos y las sales fundidas. En todos los casos no es más que la manifestación de una fuerte tendencia de las moléculas a desplazarse de la superficie al seno del líquido.

El conocido fenómeno del ascenso de un líquido por un tubo capilar se puede investigar termodinámicamente con facilidad. Supongamos que se introduce en un líquido un capilar de radio r , cuyo interior ha sido mojado previamente, de modo que se encuentre cubierto de una capa delgada de líquido (figura 5.2.3). El líquido asciende por el capilar para reducir el área total de superficie libre. Se alcanzará el equilibrio a p y T constantes cuando la G sea mínima. Veamos cómo se determina la altura x alcanzada en el equilibrio.

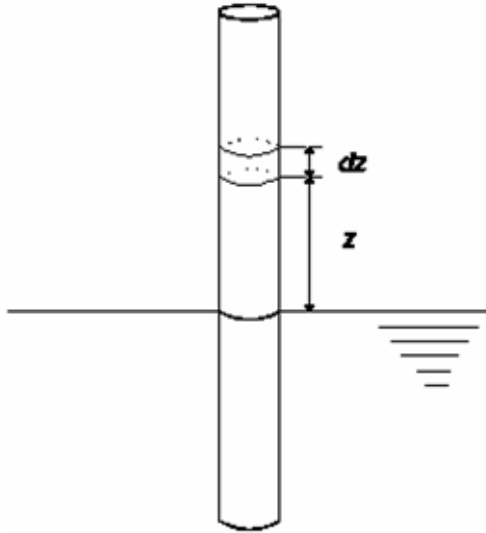


Figura 5.2.3

Al ascender dz , disminuye la superficie líquida en un área $2\pi r dz$, luego la entalpía libre experimenta un cambio

$$dG_s = -2\pi r \gamma dz. \quad (5.2.3)$$

Para elevar el líquido ha sido preciso un trabajo $(\pi r^2 dz) \rho g z$, siendo ρ su densidad. Este trabajo útil, realizado contra el campo gravitatorio terrestre, produce la siguiente entalpía libre:

$$dG_g = \pi r^2 \rho g z dz. \quad (5.2.4)$$

El cambio total dG de entalpía libre será la suma de (5.2.3) y (5.2.4). En equilibrio ha de ser $dG = 0$, luego

$$dG = -2\pi r \gamma dz + \pi r^2 \rho g z dz = 0, \quad (5.2.5)$$

de donde se deduce

$$z = \frac{2\gamma}{\rho g r}, \quad (5.2.6)$$

que determina el ascenso capilar. Esta expresión se puede utilizar también para determinar la tensión superficial de un líquido a partir del valor del ascenso capilar medido experimentalmente. Este método es muy preciso, aunque necesitaría realizar una corrección por la formación del menisco sobre la superficie del líquido en el capilar.

§ 5.3.- Termodinámica de las interfases

Para el estudio termodinámico de las interfases se recurre al siguiente artificio, debido a Gibbs (figura 5.3.1): Sean dos fases α y β ; trazamos las superficies AA' y BB' a uno y otro lado de la interfase y próximas a ella, de manera que la zona de transición quede contenida en la región comprendida entre AA' y BB' . Tracemos una tercera superficie SS' contenida entre AA' y BB' . Dicha superficie es, por definición, la *fase superficial* σ y se utiliza para representar convencionalmente la porción del sistema contenida entre AA' y BB' . Veamos la forma de proceder.

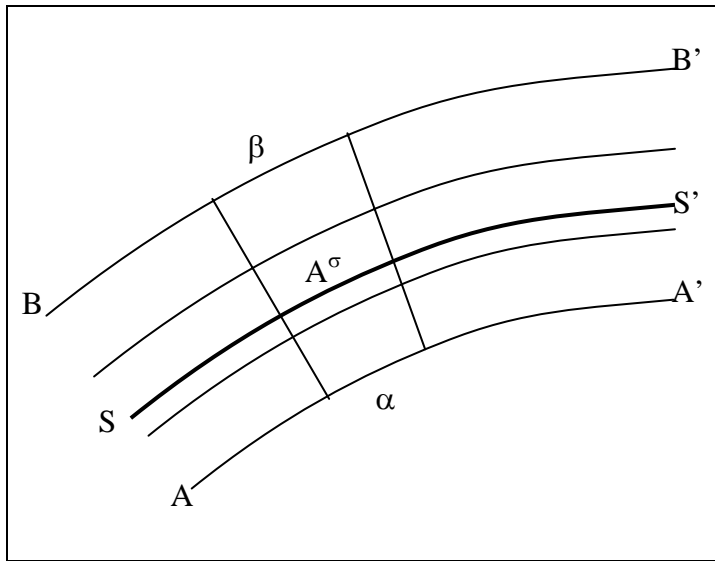


Figura 5.3.1

Se define la cantidad de sustancia n_i^σ del componente genérico i , contenido en la región de área A^σ de la fase superficial σ como la diferencia entre la cantidad de i realmente contenida entre AA' y BB' en la zona correspondiente a A^σ y la que habría si las fases α y β llegaran hasta SS' , sin perder su homogeneidad. Análogamente se hace para todas las magnitudes extensivas, introduciendo siempre el que podríamos llamar *exceso superficial* correspondiente a la magnitud en cuestión.

Como la posición de SS' es arbitraria dentro de la región comprendida entre AA' y BB' , se le puede situar siempre de forma que la n_i^σ de un cierto componente (generalmente el disolvente) sea nula. Resulta así nulo el exceso superficial de dicho componente. Si éste es el disolvente, las n_i^σ de los demás componentes representan las cantidades de sustancia *adsorbidas* en la fase superficial. Las n_i^σ así definidas pueden ser negativas; en tal caso se dice que se produce *adsorción negativa*.

Se adsorben positivamente los cuerpos que tengan una cierta tendencia a la insolubilidad, que se manifiesta termodinámicamente por una disminución de entalpía libre al desplazarse el soluto hacia la superficie límite. Los electrólitos, por el contrario, se adsorben negativamente debido a su tendencia a solvatare. En general las sustancias iónicas o polares tienden a hidratarse, son *hidrófilas*, mientras que las no iónicas y no polares se hidratan difícilmente y se dice que son *hidrófobas*.

Consideremos ahora dos fases α y β , que se encuentren en equilibrio químico a temperatura y presión constantes. Si entonces alteramos en dA^σ el área de la fase superficial que separa las dos fases, se verifica

$$dG^\sigma = \gamma dA^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma, \quad (5.3.1)$$

En donde dn_i^σ representa la alteración en la cantidad de sustancia del componente genérico i contenida en la fase superficial, motivada por el cambio dA^σ experimentado por el área de ésta. Los potenciales químicos μ_i no precisan superíndices, porque el sistema se encuentra en equilibrio y su valor es el mismo para cualquier fase, de acuerdo con el teorema de Gibbs.

Evidentemente, G^σ es función homogénea de primer grado en A^σ y las n_i^σ , luego si aplicamos el teorema de Euler a la función

$$G^\sigma = G^\sigma(T, p, A^\sigma, \dots, n_i^\sigma \dots) \quad (5.3.2)$$

y recordamos (5.3.1), podemos escribir

$$G^\sigma = (A^\sigma + \sum \mu_i n_i^\sigma) \quad (5.3.3)$$

Si diferenciamos (5.3.3) y restamos (5.3.1) del resultado obtenido, llegamos a

$$A^\sigma d\gamma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0, \quad (5.3.4)$$

expresión análoga a la *ecuación de Gibbs-Duhem*.

Apliquemos (5.3.4) a un sistema binario, en el que hemos situado la fase superficial de forma que la n_1^σ , correspondiente al disolvente, resulte ser nula. Tendremos

$$d\gamma = -n_2^\sigma/A^\sigma d\mu_2, \quad (5.3.5)$$

en donde n_2^σ/A^σ es la cantidad de sustancia del componente **2** adsorbida por unidad de área de la fase superficial, que se representa por Γ_2 . Por otra parte, como nos encontramos a temperatura y presión constantes, podemos expresar $d\mu_2$ en función de la diferencial da_2 de la *actividad química* del componente **2**:

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d\ln a_2, \quad (5.3.6)$$

que es la llamada *isoterma de adsorción de Gibbs*. También se puede dar a (5.3.6) la forma siguiente:

$$\Gamma_2 = -(1/RT)d\gamma/d\ln a_2. \quad (5.3.7)$$

Si el componente **2** tiene comportamiento ideal, podemos escribir

$$\Gamma_2 = -(1/RT)d\gamma/d\ln x_2. \quad (5.3.8)$$

En disoluciones diluidas, x_2 es aproximadamente proporcional a la concentración molar en volumen c_2 y puede, por tanto, ser sustituida por ésta en (5.3.8).

La isoterma de Gibbs expresa rigurosamente el hecho siguiente, muy conocido experimentalmente: Todo componente que aumenta/disminuye la tensión superficial de una disolución es adsorbido negativamente/positivamente en su periferia. La explicación cualitativa de este fenómeno se halla en la tendencia del sistema a disminuir su entalpía libre. Esta disminución se puede conseguir de dos formas: 1) *Por disminución de las interfases* (así se explica, como hemos visto, la forma esférica de las gotas líquidas); 2) *Alterando la composición de las interfases de forma que disminuya su entalpía libre* (disminución de la tensión superficial). El segundo proceso se expresa cuantitativamente mediante la isoterma de Gibbs.

Los cuerpos que disminuyen la tensión superficial se denominan *agentes tensoactivos* y, como acabamos de ver, son adsorbidos positivamente. Las sustancias de gran actividad superficial suelen facilitar la formación de *espumas*. Esta propiedad se utiliza frecuentemente en la práctica, ya que las espumas ofrecen una gran superficie a la que afluyen las partículas hidrófobas que haya en suspensión en la disolución. En ello se funda la acción *detergente* de los jabones. Mediante reactivos apropiados se pueden formar superficies hidrófobas sobre las partículas de ciertos minerales en suspensión acuosa; de esta manera se consigue recogerlas en las espumas; a grandes rasgos, éste es el fundamento de la concentración de menas por *flotación*.

§ 5.4.- Adsorción de gases por sólidos

Un fenómeno del que se hace muy frecuente uso en la práctica industrial es la adsorción en las interfases gas-sólido. Las superficies de los cuerpos sólidos (*adsorbentes*) tienen la propiedad de retener sobre ellas moléculas de ciertos gases (*adsorbatos*), a veces con un carácter muy selectivo. Los adsorbentes interesantes en la práctica suelen ser cuerpos porosos o granulares con una gran área superficial en proporción a su volumen.

Se suelen distinguir dos tipos de fenómenos de adsorción. La *adsorción física*, o fisisorción, causada por fuerzas atractivas del tipo de van der Waals y que tiene un carácter similar a la condensación de moléculas de vapor y, por otra parte, la *adsorción química*, o quimisorción, con un carácter equivalente a una reacción química con la formación de enlaces químicos y la posible transferencia electrónica entre adsorbente y adsorbato.

La adsorción física tiene un particular interés como método de separación, recuperación, secado y purificación, así como para medir áreas superficiales, distribución de poros, etc..., mientras que la adsorción química ha experimentado un especial avance con el desarrollo de los mecanismos de catálisis.

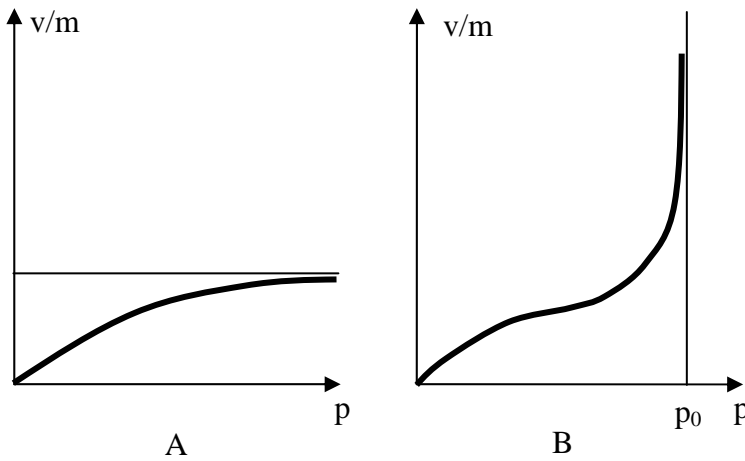
Desde el punto de vista termoquímico se pueden diferenciar bien ambos tipos por sus respectivos *calores de adsorción*. Mientras que en la fisisorción puede ser del orden de **10 kJ/mol**, en la quimisorción puede alcanzar los **500 kJ/mol**. El proceso de adsorción física siempre es exotérmico. La adsorción química habitualmente también lo es, aunque dependiendo del tipo de reacción pudiera ser endotérmica.

Por su propia naturaleza, la adsorción física no requiere energía de activación, mientras que la correspondiente a la adsorción química puede ser importante. La adsorción física es un proceso completamente reversible y el equilibrio se establece muy rápidamente. La adsorción química suele ser un proceso no reversible y, dependiendo del tipo de reacción que se produzca, puede ser bastante lento.

Finalmente, otro aspecto diferenciador es la selectividad de cada una de ellas, puesto que mientras que la adsorción física es muy poco selectiva, la adsorción química es muy selectiva y sólo se producirá cuando pueda formarse enlace químico entre adsorbato y adsorbente.

Para el estudio cuantitativo de la adsorción se recurre frecuentemente a las *isotermas de adsorción*, en que se representa el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente en función de la presión, a temperatura constante. En la figura 5.4.1-A se representa una *isoterma de adsorción química*. La cantidad de gas adsorbido aumenta al principio rápidamente con la presión y luego continúa aumentando más lentamente hasta un valor constante, que corresponde a la formación de una capa monomolecular de gas que cubre por completo toda la superficie del sólido. Realmente el gas llega a formar un *compuesto superficial* con el sólido. Así se comprende que, una vez formada la primera capa, el proceso no pueda continuar, al menos como adsorción química.

En la figura 5.4.1-B se representa una *isoterma de adsorción física* típica. Inicialmente presenta la misma forma anterior, pero si la temperatura es inferior a la crítica del adsorbato, vuelve a ascender rápidamente cuando la presión se aproxima a la



presión de vapor p_0 del adsorbato líquido a la temperatura de la isoterma. Al alcanzar la presión p_0 , el proceso se convierte en una verdadera *condensación* de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

En la práctica se utilizan adsorbentes muy diversos. Entre ellos destaca el *carbón activo*, que se obtiene a partir de carbón vegetal mediante

Figura 5.4.1

un calentamiento en vacío o en un gas inerte u oxidante; así se consigue un cuerpo finamente poroso, que tiene una superficie adsorbente extraordinariamente grande, del orden de más de 1000 metros cuadrados por gramo. También se utilizan mucho los *geles de sílice o de alúmina*.

§ 5.5.- Isoterma de adsorción de Langmuir

Existe un razonamiento cinético muy sencillo, debido a Langmuir, que conduce a una isoterma teórica del tipo representado en la figura 5.4.1-A. Representemos por θ la fracción del área superficial del sólido que está ocupada por moléculas adsorbidas. La cantidad de moléculas de adsorbato que abandonan la superficie del sólido por unidad de tiempo se puede suponer proporcional a θ , o sea igual a $k_d\theta$, si representamos por k_d un parámetro que permanece constante si no se altera la temperatura. Por otra parte, el número de moléculas gaseosas que chocan en la unidad de tiempo con la superficie del sólido es proporcional a la presión p del gas y la fracción de ellas que se adhiere al sólido se supone proporcional a la fracción $1-\theta$ de área superficial que resta sin cubrir; podemos, pues concluir que el número de

moléculas que se adsorben por unidad de tiempo es $k_a p(1-\theta)$, siendo k_a un nuevo parámetro análogo a k_d . Una vez alcanzado el equilibrio, los números de moléculas que se adsorben y desorben en la unidad de tiempo han de ser iguales, luego se verifica

$$k_d \theta = k_a p(1-\theta), \quad (5.5.1)$$

o sea

$$\theta = k_a p / (k_d + k_a p) = p / (a + p) = bp / (1 + bp), \quad (5.5.2)$$

en donde hemos representado k_d/k_a por a y su inversa por b . La ecuación (5.5.2) es la expresión de la *isoterma de adsorción de Langmuir* y se representa gráficamente mediante una curva de la forma indicada en la figura 5.4.1-A.

Para un gas y un adsorbente dados, θ es proporcional a la cantidad x/m de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente, luego podemos dar a (5.5.2) la forma siguiente

$$x/m = Kp / (a + p), \quad (5.5.3)$$

que puede ser considerada como otra expresión de la isoterma de Langmuir.

Cuando la presión p es baja, o la adsorción es débil, θ es muy pequeña y $1-\theta$ es aproximadamente igual a la unidad, luego se verifica

$$k_d \theta \approx k_a p \quad (5.5.4)$$

Y resulta ser la cantidad de gas adsorbido proporcional a p .

Por el contrario, cuando la adsorción es intensa, θ es aproximadamente igual a la unidad y de (5.5.1) se deduce

$$k_d \approx k_a p(1-\theta), \quad (5.5.5)$$

o también

$$\theta \approx 1 - (k_d/k_a) 1/p. \quad (5.5.6)$$

La teoría desarrollada, aunque bastante simplista, es muy útil, ya que permite una formulación aceptable de la adsorción química y se puede aplicar con buenos resultados a muchos fenómenos superficiales y de catálisis de contacto.

Conviene observar que, en general, p es la presión parcial del gas adsorbible. En la fase gaseosa existirán corrientemente otros gases que no intervienen en el proceso, pero que pueden hacer que la presión total del sistema sea bastante mayor que p . Muchas veces, la presión total es tan superior a p , que las variaciones de p resultan despreciables comparadas con ella y la presión total permanece prácticamente constante.

Aunque este estudio se ha desarrollado para una isoterma de adsorción química, a presiones relativamente bajas el modelo sigue siendo igualmente válido para las isotermas de adsorción física. Cuando p se eleva suficientemente, se van superponiendo sucesivas capas de moléculas, lo que conduce a que la asíntota de la figura 5.4.1-A tome una pendiente ligeramente positiva. A temperaturas lo suficientemente bajas, es posible la condensación del adsorbato y se llega a la forma de la figura 5.4.1-B.

§ 5.6.- Adsorción de solutos por sólidos

Se trata de un tipo de adsorción del cual se hace muy frecuente uso en la práctica. Puede ser considerado como un fenómeno parecido a la adsorción de gases por sólidos, aunque también cabe la posibilidad de pensar que el papel principal del adsorbente es provocar la formación de una gran superficie límite en la disolución, en donde se adsorberán los solutos de la forma descrita en el § 5.3.

En realidad se trata de un fenómeno que no sigue un modelo sencillo y se suele estudiar de una forma puramente empírica. Se consigue frecuentemente una buena aproximación con la *isoterma de Freundlich*, cuya ecuación es la siguiente:

$$x/m = k_1 c^{1/n} \quad (5.6.1)$$

En ella x/m representa la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, c es la concentración de equilibrio de dicho soluto en la disolución, k_1 es una constante específica y n un número generalmente superior a la unidad. Para comprobar la verificación experimental de (5.6.1) y ajustar sus parámetros, se toman logaritmos:

$$\log(x/m) = \log k_1 + (1/n) \log c \quad (5.6.2)$$

Si, al representar $\log x/m$ en función de $\log c$, se obtiene una recta, es evidente que el proceso de adsorción a que se refiere sigue la isoterma de Freundlich, cuyos parámetros se determinan inmediatamente a partir de la gráfica.

La isoterma de Freundlich se puede aplicar también a la adsorción de gases por sólidos en lugar de la de Langmuir, a veces con mejor aproximación. Para este uso es preciso, naturalmente, sustituir c por la presión parcial del gas que se considere.

La adsorción de solutos por sólidos se utiliza mucho para decolorar o refinar disoluciones. Además de los adsorbentes mencionados en el § 5.4, se emplean industrialmente ciertos silicatos arcillosos, del tipo de la bentonita.

Algunos absorbentes son fuertemente *selectivos* y adsorben con intensidades muy distintas los diversos componentes de una disolución, que así se puede separar. En este fenómeno se basa el análisis por *adsorción cromatográfica*, de uso muy frecuente.

§ 5.7.- Fenómenos eléctricos en las interfases

Como se verá en el § 10.5, al poner en contacto dos fases diferentes, se producirá un flujo de cargas eléctricas hasta lograr el equilibrio electroquímico. Una vez alcanzado éste, se habrá formado una *capa doble* eléctrica en la interfase.

El estudio de esta capa doble tiene un interés especial en las interfases sólido-líquido. En este caso, se pueden distinguir tres zonas en la capa doble (figura 5.7.1): 1) La capa superficial del sólido. 2) Una capa, llamada *capa fija*, cuyo espesor es del orden de magnitud del tamaño de los iones, que permanece prácticamente fija a la superficie del sólido. 3) Otra capa de bastante más espesor, llamada *capa difusa*, en la que hay un desorden debido a la agitación térmica, pero las concentraciones medias de cargas positivas y negativas no son iguales y hay una variación gradual de potencial electrostático a través de ella.

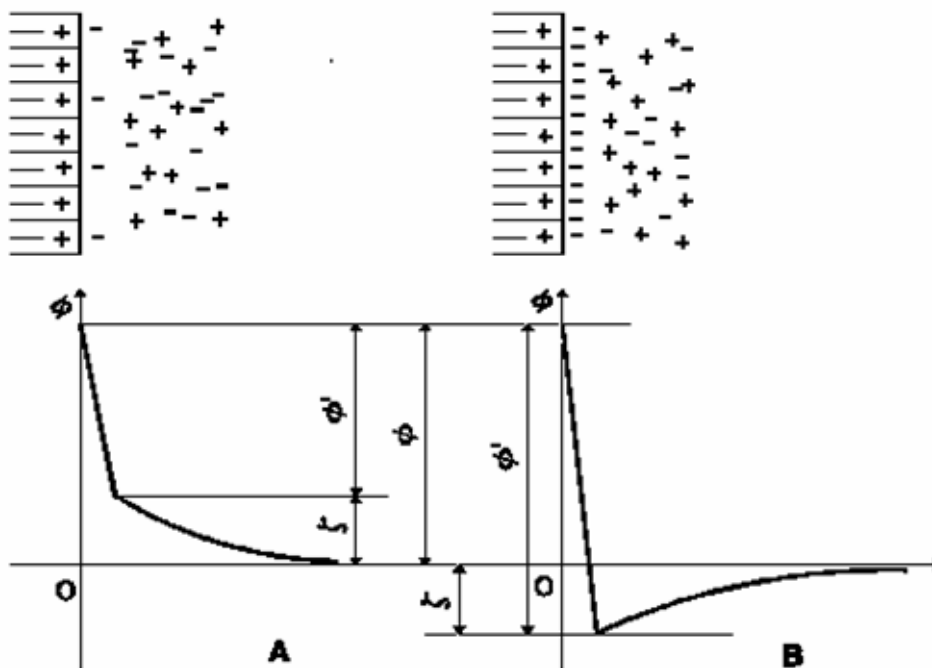


Figura 5.7.1

Las dos primeras capas forman como un condensador plano cargado. Dentro de ella el potencial eléctrico varía linealmente con la distancia a la interfase. En la capa difusa, por el contrario, hay una distribución espacial de carga, cuya densidad resultante varía gradualmente. Por ello, el potencial ya no varía linealmente y tiende asintóticamente a cero (figura 5.7.1).

Las cargas que constituyen las dos primeras capas están bastante ordenadas y localizadas. La capa difusa, en cambio, está bastante desordenada y sus cargas se extienden sobre una zona de espesor mayor, pero de tal modo que la carga neta del lado del líquido compensa exactamente a la carga superficial del sólido. La caída de potencial ϕ a través de la interfase se puede descomponer, por tanto, de la forma siguiente.

$$\phi = \phi' + \zeta, \quad (5.7.1)$$

en donde ϕ' es la caída de potencial correspondiente a la capa doble fija y ζ la correspondiente a la capa difusa. Pueden darse los dos casos representados en la figura 5.7.1, según que ϕ' sea menor o mayor que ϕ , lo que a su vez depende de las propiedades electroquímicas de las fases en contacto.

El potencial ζ se suele denominar *potencial electrocinético* o *potencial zeta*. Cuando se agregan a la disolución sustancias activas superficialmente, o iones de valencia elevada, se producen tales cambios en las concentraciones superficiales que ζ experimenta fuertes alteraciones y puede incluso invertir su signo y pasar del caso A al B de la figura 5.7.1, sin que el potencial total de la interfase experimente una alteración sensible.

CAPITULO 6

SISTEMAS DISPERSOS

§ 6.1. Introducción

Como es sabido, una disolución es una mezcla homogénea de sustancias a nivel molecular y puede presentarse en estado gaseoso, líquido o sólido. Cuando se producen agrupaciones o conglomerados moleculares, de tamaño suficiente, aunque pequeño, el sistema deja de ser homogéneo y recibe el nombre de *sistema disperso*. En tales sistemas, una o más fases están subdivididas en porciones que tienen al menos una dimensión lineal δ comprendida entre **1 nm** y **1 μm** (10^{-9} y 10^{-6}m). El límite inferior establece la frontera con una disolución auténtica, en que la dispersión llegaría al nivel molecular y el sistema sería realmente una disolución homogénea. El límite superior viene a corresponder al poder de resolución de los microscopios ópticos. Al sobrepasar este límite, el sistema toma el carácter de uno heterogéneo ordinario. En la figura 6.1.1 se representan esquemáticamente los tres casos posibles. Si las tres dimensiones de las porciones verificasen la condición anterior, hablaremos de una fase dispersa

corpúscular (caso **A**); si la cumpliesen dos dimensiones, sería una fase *lineal* (caso **B**); si sólo lo hiciese una, se trataría de una fase *laminar* (caso **C**). Las fases así subdivididas se denominan *fases dispersas* y la fase en cuyo seno se encuentran se llama *medio de dispersión* o *dispersante*. Hay que observar que el medio de dispersión suele ser continuo, esto es, que se puede pasar de un punto a otro de él, por separados que estén, sin salir del medio. No ocurre así, por el contrario, con las fases dispersas, en las que el paso de una porción a otra ha de hacerse forzosamente a través del medio de dispersión.

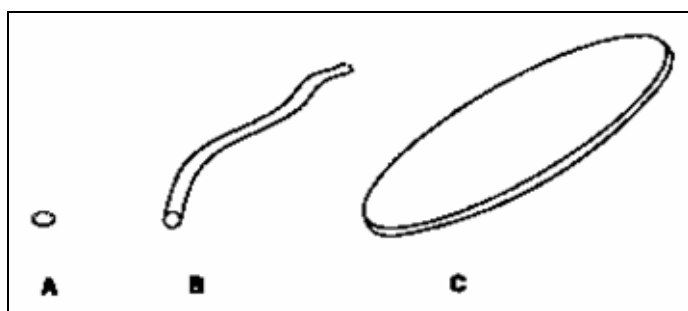


Figura 6.1.1

hablaremos de una fase dispersa *corpúscular* (caso **A**); si la cumpliesen dos dimensiones, sería una fase *lineal* (caso **B**); si sólo lo hiciese una, se trataría de una fase *laminar* (caso **C**). Las fases así subdivididas se denominan *fases dispersas* y la fase en cuyo seno se encuentran se llama *medio de dispersión* o *dispersante*. Hay que observar que el medio de dispersión suele ser continuo, esto es, que se puede pasar de un punto a otro de él, por separados que estén, sin salir del medio. No ocurre así, por el contrario, con las fases dispersas, en las que el paso de una porción a otra ha de hacerse forzosamente a través del medio de dispersión.

Cuando el intervalo de δ se restringe a (**1 nm, 100 nm**), el sistema disperso recibe el nombre de *sistema coloidal* y dicho intervalo es el llamado *dominio coloidal*. Los sistemas

en el intervalo (**100 nm, 1 μm**) se suelen denominar *suspensiones*. Por encima de **1 μm**, hasta **10 μm**, se presentan las *suspensiones groseras*, que pueden tratarse como sistemas heterogéneos ordinarios. Conforme disminuye δ , las fases dispersas tienen cada vez más materia cerca de las interfaces y los *fenómenos superficiales* van tomando un papel preponderante. Podemos ponerlo de manifiesto, por ejemplo, con una fase dispersa corpuscular, formada por esferillas de diámetro δ . En tal caso, la relación entre el área superficial y el volumen de la fase será

$$\frac{A}{V} = \frac{\pi\delta^2}{\pi\delta^3/6} = \frac{6}{\delta} \quad (6.1.1)$$

Consideremos una fase formada por una única esfera de diámetro $\delta = 1 \text{ cm}$. La relación A/V valdrá **600 m**. Si la subdividimos en esferillas de diámetro $\delta = 100 \text{ nm}$, la relación A/V tomará el valor $6 \times 10^7 \text{ m}$, que es cien mil veces mayor y obliga a tener en cuenta los efectos superficiales.

La importancia de los sistemas dispersos en la ingeniería y en el mundo natural es muy grande. Los plásticos, gomas, pinturas, detergentes y otros muchos productos industriales son sistemas dispersos. Lo mismo ocurre con las disoluciones de polímeros orgánicos sintéticos, o de proteínas, en las que el tamaño de las moléculas disueltas está contenido en el *dominio coloidal*. Un estudio medianamente detallado desbordaría, por su extensión, los límites de esta asignatura, de modo que sólo trataremos algunos aspectos de la cuestión.

§ 6.2. Conceptos fundamentales

Salvo en disoluciones macromoleculares, tiene sentido hablar del *estado de agregación* de las fases dispersas. Este hecho permite establecer la clasificación que se resume en la tabla 6.2.1, según los estados de agregación de la fase dispersa y el medio de dispersión. Damos, a continuación, las definiciones de algunos de los nombres que aparecen en ella:

<i>Aerosol:</i>	Dispersión de un sólido o líquido en un medio gaseoso.
<i>Suspensión:</i>	Dispersión de un sólido en un medio líquido, ligeramente por encima del dominio coloidal.
<i>Sol:</i>	Todo sistema coloidal fluido, por lo general transparente.
<i>Gel:</i>	Dispersión coloidal muy viscosa, o incluso rígida, de un sólido en un medio líquido.

Emulsión: Suspensión de un líquido en otro con el que es inmisible. Su estabilidad suele ser asegurada por algún agente tensoactivo. Tradicionalmente, las fases que forman una emulsión reciben los nombres de "aceite" y "agua", aunque en rigor pueden ser dos líquidos cuales quiera, cuyas moléculas difieran fuertemente en polaridad. Se distinguen dos clases:

"Aceite en agua" *O/W*, de un líquido no polar en otro polar.

"Agua en aceite" *W/O*, o *emulsión inversa*, de un líquido polar en otro no polar.

Espuma: Dispersión grosera de un gas en un líquido, que puede ser estabilizada por un tensoactivo.

Tabla 6.2.1
Clases de sistemas dispersos

<u>Fase dispersa</u>	<u>Medio de dispersión</u>	<u>Nombre</u>	<u>Ejemplos</u>
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, polvo volcánico
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Nubes, nieblas
Sólido	Líquido	Suspensión Sol, gel	Pinturas, tintas, lodos Jaleas, gelatinas
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mantequilla, emulsiones explosivas
Gas	Líquido	Espuma	Extintores, detergentes, Flotación de minerales
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Materiales compuestos, huesos
Líquido	Sólido	Sólido poroso Emulsión sólida	Yacimientos petrolíferos
Sólido	Sólido	Espuma sólida	Pómez, plásticos porosos

Cuando las partículas de fase dispersa se encuentran en el *dominio coloidal*, el sistema disperso recibe el nombre de *sistema coloidal*. Estos sistemas ocupan un lugar intermedio entre las suspensiones de partículas visibles con el microscopio y las disoluciones, en las que la subdivisión ha llegado hasta las moléculas. Es difícil establecer líneas de separación precisas entre unas y otras, ya que de hecho se puede pasar en muchos casos de un extremo a otro sin solución de continuidad. Por otra parte, las disoluciones de macromoléculas de tamaño coloidal se comportan en muchos aspectos como sistemas dispersos y no como verdaderas disoluciones.

Una peculiaridad de los sistemas dispersos frente a las disoluciones es la *poli-dispersión*, esto es el hecho de que las partículas de la fase dispersa están formadas por cantidades variables de moléculas. Evidentemente, para que en una disolución pueda hablarse de un peso molecular aparente único del soluto, es indispensable que éste se encuentre monodisperso. Por este motivo, en disoluciones macromoleculares suele ser preciso referirse a un *peso molecular medio*, que es el que interviene, por ejemplo, en la determinación de sus propiedades coligativas.

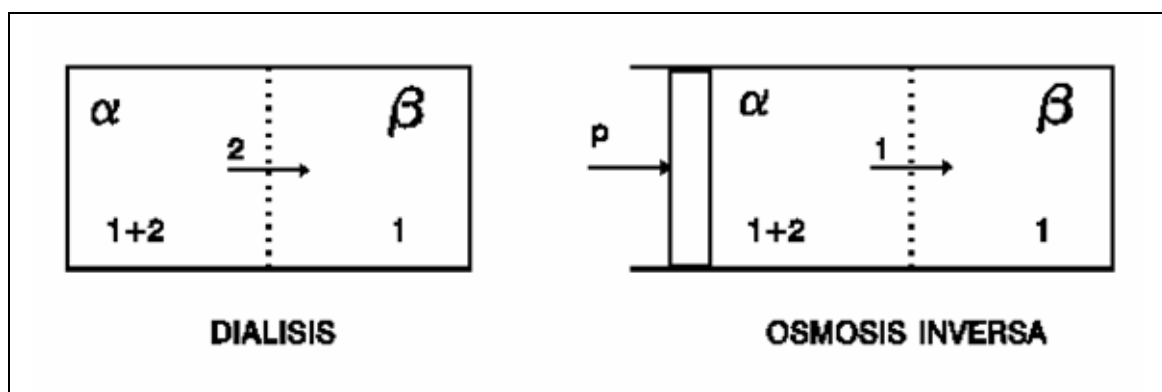


Figura 6.2.1

En suspensiones groseras es posible separar la fase dispersa mediante *filtración*. Cuando se llega al dominio coloidal, tal cosa no es posible, ya que las partículas de tamaño coloidal atraviesan los filtros ordinarios. Hay que recurrir a *membranas microporosas* especiales para lograr la separación de la fase dispersa por *ultrafiltración*. Con los componentes de las disoluciones verdaderas puede hacerse algo parecido mediante *membranas semipermeables*, no porosas, por *ósmosis inversa* o por *diálisis*. En la figura 6.2.1 se esquematizan estos procesos. En la diálisis, una disolución α está separada de disolvente 1 puro (fase β) por una *membrana permeable al soluto 2*, que tiende a pasar de α a β . En la ósmosis inversa, las fases α y β están separadas por una *membrana permeable al disolvente 1*. Si se aplica una presión suficiente p a la fase α , se producirá el paso espontáneo de disolvente 1 de α a β . La ultrafiltración tiene una semejanza formal con la ósmosis inversa, pero con una diferencia esencial. En la primera, la región α es un *sistema coloidal* heterogéneo, formado por una fase dispersa - que tomaría el papel del soluto 2 en una disolución - y un medio de dispersión, que actuaría como el disolvente 1 ; la región β sí sería homogénea, pero sería en general una disolución formada por más de un componente.

§ 6.3. Solvatación y estabilidad

Vamos a referirnos ahora a sistemas coloidales fluidos o *soles*, en los que el medio de dispersión es líquido. En general, se dice que una partícula dispersa es *liófila* cuando tiene tendencia a adsorber disolvente del medio de dispersión. En caso contrario se dice que es *liófoba*. En consecuencia, los soles se pueden clasificar en *liófilos* y *liófbos* según el carácter de las partículas de la fase dispersa. Si el medio de dispersión es agua o una disolución acuosa, se utilizan respectivamente los términos *hidrófilo* e *hidrófobo*.

Es frecuente que las macromoléculas en disolución tengan tendencia a solvatarsen con el disolvente, dando lugar a soles liófilos. El sistema se asemeja en muchos aspectos a una verdadera disolución homogénea y, por ello, será menos manifiesto su carácter coloidal. Hasta tal punto es así, que a veces se les llama "coloides de una fase", denominación que puede resultar contradictoria en sus propios términos. Con esta misma terminología, los soles liófbos se denominan "coloides de dos fases".

Las partículas de una fase dispersa liófila suelen estar recubiertas de una capa monomolecular de disolvente del medio de dispersión. Pueden llegar a formarse conglomerados de partículas, o copos, que embeben cantidades considerables de medio de dispersión. Este fenómeno se llama *floculación* y puede producirse, por ejemplo, en la precipitación de algunos hidróxidos metálicos. En ciertas circunstancias, puede llegar a formarse una especie de trama tridimensional muy viscosa, o *gel*. Un ejemplo típico lo constituye la gelatina, a la que deben su nombre los geles. El secado de la gelatina suele ser perfectamente reversible, de modo que puede formarse de nuevo el gel por hidratación. Se dice por ello que la gelatina es un *gel elástico*. Existen también *geles rígidos*, como el gel de sílice, que si se secan del todo se convierten en vidrios o polvos, sin que sea posible gelificarlos de nuevo fácilmente.

En las interfases de un sol se forma una capa doble eléctrica, tal como hemos visto en el § 5.7. Cada partícula de la fase dispersa tendrá, pues, una carga eléctrica igual al producto de su área superficial por la densidad de carga de la capa. La carga superficial puede deberse a la ionización de la propia fase dispersa o también a la adsorción selectiva de iones procedentes del medio de dispersión. Las partículas de la fase dispersa tendrán todas carga eléctrica del mismo signo y se repelerán. Esta es la causa fundamental de la estabilidad de los soles liófbos. En los liófilos, en cambio, la solvatación es el factor preponderante de su estabilidad. En efecto, la solvatación produce una disminución de la entalpía libre del sistema al aumentar el área total de las interfases, de modo que se favorece la dispersión y el sistema resulta estable en forma coloidal.

Si se agrega una pequeña cantidad de un electrólito a un *sol liófobo*, las partículas dispersas adsorben iones de carga contraria, que disminuyen las fuerzas de repulsión entre partículas y pueden provocar fácilmente su *floculación* o precipitación. Esto no ocurre en los *soles liófilos*, ya que su estabilidad se debe esencialmente a la solvatación y no a la repulsión electrostática.

§ 6.4. Fenómenos reológicos

Como es sabido, los esfuerzos mecánicos en el seno de un sólido o un líquido pueden ser de dos clases: de *compresión* (o de *tracción*) y de *cizalladura*. La *tensión* originada por un esfuerzo se refiere siempre a la *unidad de área*. En la figura 6.4.1 **A** y **B** se representan ambos tipos de esfuerzos. En **C** se aprecia que los esfuerzos de cizalladura provocan el deslizamiento de unos planos sobre otros, dando lugar a una deformación angular θ . Cuando se aplica un esfuerzo de cizalladura moderado a un sólido, éste se deforma reversiblemente y se origina una fuerza elástica de restitución, proporcional a la deformación θ , hasta equilibrar el esfuerzo aplicado. El *trabajo de deformación* realizado por las fuerzas actuantes se almacena en el cuerpo en forma de *energía elástica*. Al suprimir el esfuerzo, esta energía se libera y el sólido recobra su forma original.

Si se aplica un esfuerzo de cizalladura constante a un líquido, no se alcanza el equilibrio estático y se produce el resbalamiento continuado de unos planos sobre otros, con velocidades constantes, tal como se dibuja en **D**. Se origina así un *flujo irreversible* de materia y el trabajo de deformación, en lugar de

almacenarse en forma de energía elástica, se disipa en forma de calor por rozamiento interno, o *viscoso*. En tanto que existan velocidades relativas no nulas entre planos paralelos, aparecerán unas fuerzas antagonistas, o *de viscosidad*, proporcionales a los gradientes transversales de velocidad. En rigor, también se produce flujo en los sólidos, pero por lo general es preciso mantener aplicados los esfuerzos un tiempo muy prolongado para que el flujo sea apreciable. Este flujo lento de los sólidos se denomina *fluencia*. Bajo grandes tensiones, se produce la *deformación plástica*, tal como ocurre en los tratamientos mecánicos de los metales (forja, laminación, etc...).

La diferencia esencial entre el flujo y la deformación elástica radica en la respuesta a las tensiones de cizalladura. En los fluidos (líquidos y gases), estas tensiones producen movimientos relativos persistentes, o *flujos*, con velocidades apreciables, que duran mientras se mantienen aplicadas las tensiones. En los sólidos elásticos, por el contrario, se alcanza un estado de *equilibrio estático*, caracterizado por unas deformaciones que permanecen constantes mientras no se alteren las tensiones actuantes. La deformación elástica es reversible, pero el flujo viscoso no lo es.

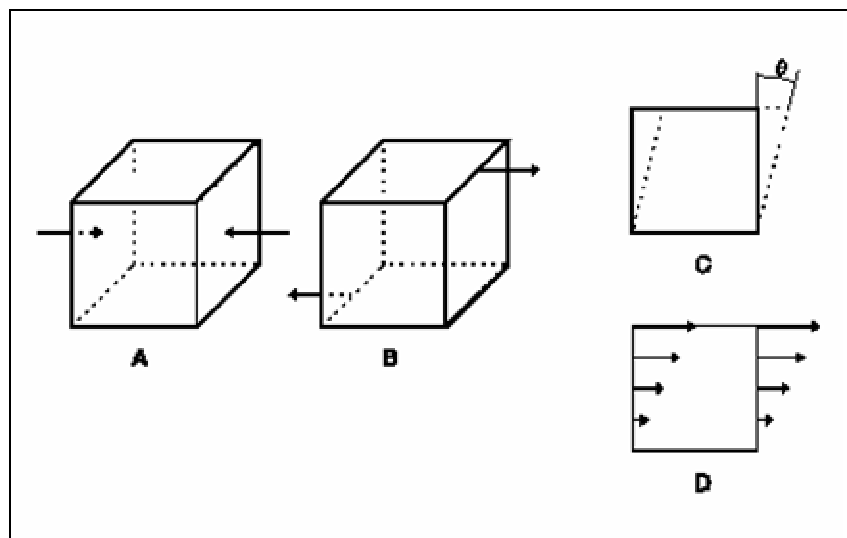


Figura 6.4.1

En la deformación plástica puede alcanzarse el equilibrio, pero el proceso no es reversible. Cuando se anula la tensión aplicada, no se recupera el estado inicial, sino un nuevo estado con una deformación permanente.

Los fenómenos de deformación y flujo, en general, constituyen el campo de trabajo de la *Reología*. Este campo es muy amplio, ya que la respuesta de los cuerpos a los esfuerzos aplicados puede ser extraordinariamente variada y compleja. Va a depender de la estructura e interacciones internas del cuerpo en cuestión y de la forma en que se apliquen y desarrollen en el tiempo los esfuerzos. La Reología tiene multitud de aplicaciones técnicas, en campos tan diversos como lubricantes, pinturas, plásticos, elastómeros, lodos, asfaltos, etc... Es interesante observar que muchos de estos materiales son *sistemas dispersos*.

Existen dos comportamientos reológicos extremos muy simples, exhibidos respectivamente por los *sólidos elásticos* y los *líquidos viscosos ordinarios o newtonianos*. Como acabamos de ver, los sólidos elásticos soportan esfuerzos de cizalladura en proporción a la deformación angular estática que experimentan (figura 6.4.1 C). En los fluidos viscosos, en cambio, los esfuerzos de cizalladura provocan un flujo con velocidades determinadas por las tensiones ocasionadas (figura 6.4.1 D). Entre estos dos extremos hay una amplísima gama de comportamientos intermedios o *viscoelásticos*. Se dice que un material es viscoelástico cuando presenta a la vez características de elasticidad y viscosidad. En rigor, puede afirmarse que todos los materiales son viscoelásticos y que la prevalencia de uno u otro carácter dependerá de la magnitud de los esfuerzos aplicados y de la velocidad con que se desarrollen los procesos. Si se aplica un esfuerzo suficiente durante un tiempo también suficiente, un material determinado presentará un comportamiento predominantemente viscoso (por ejemplo, la fluencia en sólidos). Por el contrario, si el proceso es lo bastante rápido, el mismo material podrá comportarse elásticamente. Para velocidades intermedias será posible la aparición de respuestas híbridas, o viscoelásticas.

Los hechos anteriores pueden caracterizarse mediante el llamado *número de Débora*, que se define como el cociente J_m/J_p entre un tiempo J_m característico del material en estudio y otro J_p característico del proceso de deformación considerado. J_m es infinitamente grande en los sólidos elásticos y sumamente pequeño en los líquidos ordinarios. Para el agua, por ejemplo, J_m es del orden de 10^{-12} s, mientras que para un aceite lubricante se eleva a 10^{-6} s y para un polímero fluido a su temperatura de proceso puede llegar al orden de 1 s. Los valores elevados del número de Débora corresponden a un comportamiento de sólido y los bajos al de líquido viscoso. Un mismo material puede comportarse

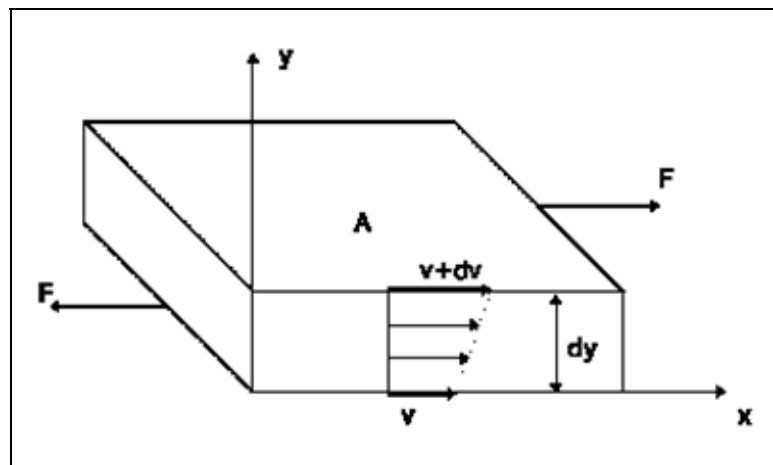


Figura 6.4.2

como un sólido tanto si su τ_m es muy elevado como si el τ_p del proceso de deformación es muy pequeño. Esto último ocurre, por ejemplo, al dar una palmada brusca sobre la superficie de un líquido, o al lanzar un canto rasante sobre ella. Igual pasa cuando un aceite lubricante fluye muy rápidamente entre los dientes de un engranaje.

En la figura 6.4.2 se presenta un esquema para el tratamiento cuantitativo del flujo viscoso. Un fluido está contenido entre dos planos paralelos infinitamente próximos, de área A , sobre los que se aplica un esfuerzo de cizalladura F , en la dirección x , que origina una *tensión de cizalladura* $\sigma = F/A$. El plano inferior se mueve en la dirección x con una velocidad v , arrastrando al fluido en contacto con él, con la misma velocidad. Lo mismo hace el superior con la velocidad $v+dv$. Se establece así un gradiente de velocidad dv/dy , perpendicularmente a la dirección del flujo. En un *fluido newtoniano*, la tensión de cizalladura F es proporcional a dicho gradiente:

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dy} \quad , \quad (6.4.1)$$

en donde η es la *viscosidad* del fluido, que no depende de dv/dy y permanece constante si no se alteran las propiedades intensivas del sistema, especialmente la temperatura. Si η no es constante y resulta depender del gradiente dv/dy , se dice que el fluido es *nonewtoniano*. Son frecuentes estos comportamientos en los sistemas dispersos. La pasta de dientes constituye un ejemplo típico: se mantiene en reposo sobre las cerdas del cepillo sin deformarse apreciablemente, mientras que fluye con facilidad al oprimir el tubo. Este comportamiento, caracterizado por una disminución de η al aumentar el gradiente transversal de velocidad, se llama *seudoplástico*. El opuesto, de aumento de η con el gradiente, se denomina *dilatante*; puede observarse en la arena mojada de las playas, que cede al pisarla muy despacio, pero responde como un sólido cuando se hace bruscamente.

Otro fenómeno reológico curioso es la *tixotropía*. Un sistema disperso tixotrópico en reposo prolongado presenta una viscosidad elevada y su conducta se parece a la de un sólido. Si se le deforma por cizalladura con cierta velocidad, disminuye marcadamente su viscosidad y fluye como un líquido. Al dejarle en reposo recobra su alta viscosidad inicial. Así ocurre con las suspensiones de ciertas arcillas, como las bentonitas, utilizadas en lodos de sondeos. Estas suspensiones, mientras se mantienen agitadas o se bombean, fluyen como un líquido. Cuando se infiltran por fisuras del terreno y pierden velocidad, aumenta fuertemente su viscosidad, toman la consistencia de un sólido y las taponan o impermeabilizan. Muchas pinturas son suspensiones tixotrópicas, que fluyen fácilmente al aplicarlas con una brocha o un pulverizador; al adherirse sobre la superficie protegida, se eleva su viscosidad y no resbalan ni gotean.

CAPITULO 7

FUNDAMENTOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

§ 7.1. Introducción

La Cinética Química se ocupa del estudio de la evolución en el tiempo de la composición química o distribución energética de los sistemas. Durante el transcurso de una reacción química, las cantidades de las distintas especies presentes varían con el tiempo. El objeto de un estudio cinético del sistema será la determinación de esa variación de las concentraciones con el tiempo, es decir, el conocimiento de la *velocidad de reacción*.

La introducción de la variable *tiempo* constituye una diferencia fundamental con respecto al estudio de los sistemas en equilibrio considerado en la Termodinámica Química, cuyos recursos nos permitían predecir si una cierta reacción química tendrá lugar o no y hacia dónde se desplazará el equilibrio, pero no cuánto tiempo se tardará en alcanzarlo, ni mucho menos describir el proceso detallado de la evolución del sistema hacia el equilibrio.

Una reacción química de explosión puede tener lugar en milésimas de segundo, mientras que una desintegración nuclear puede durar miles de millones de años. El agua de los océanos puede reaccionar con el nitrógeno y el oxígeno de la atmósfera para dar ácido nítrico mediante una reacción cuyo incremento de entalpía libre negativo indica que es espontánea a temperatura ambiente, pero, afortunadamente, el tiempo de reacción es enormemente alto.

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

Consideremos una reacción química genérica

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad (7.1.1)$$

en donde los reactivos y productos se representan con un símbolo común \mathbf{B}_i y los coeficientes estequiométricos ν_i serán positivos para los productos y negativos para los reactivos. En cualquier reacción, las concentraciones de los reactivos disminuirán desde su valor inicial hasta el de equilibrio, mientras que las concentraciones de los productos aumentarán desde su valor inicial (normalmente cero) hasta el de equilibrio.

Como ya se vió en Termodinámica Química, si la reacción experimenta un progreso infinitamente pequeño, habrá proporcionalidad entre las variaciones dn_i de las cantidades de materia de las especies \mathbf{B}_i y sus coeficientes ν_i :

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots = d\xi \quad , \quad (7.1.2)$$

en donde hemos representado el coeficiente de proporcionalidad por $d\xi$, que denominamos *avance elemental de la reacción*. Como las dn_i se miden en moles y los coeficientes ν_i son puros números, $d\xi$ tendrá las dimensiones del mol. De (7.1.2) se desprende que

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \forall i \quad (7.1.3)$$

y también, al integrar,

$$n_i = n_{i,0} + \int_0^\xi \nu_i d\xi = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad , \quad (7.1.4)$$

Inicialmente, el *avance de reacción* ξ es nulo y va aumentando progresivamente conforme avanza la reacción. $n_{i,0}$ es la cantidad inicial de la especie genérica \mathbf{B}_i , cuando $\xi = 0$.

Tomando el tiempo como variable independiente, de (7.1.3) obtendremos

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (7.1.5)$$

Se define la *velocidad de reacción* como la variación del avance de reacción con el tiempo:

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (7.1.6)$$

La variación que experimentan las cantidades de reactivos o de productos en la unidad de tiempo vendrá dada por (7.1.5), que podemos escribir de la siguiente forma:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (7.1.7)$$

Al sustituir (7.1.2) en (7.1.7) obtenemos

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (7.1.8)$$

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

Por ejemplo, si consideramos la reacción $\mathbf{N}_2 + 3 \mathbf{H}_2 = 2 \mathbf{NH}_3$, usando la ecuación (7.1.7) relacionaremos la velocidad de reacción con los cambios en las cantidades de materia mediante:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{NH_3}}{dt} \quad (7.1.9)$$

Como

$$-\frac{dn_{N_2}}{dt} = \text{velocidad de agotamiento del } N_2$$

$$-\frac{dn_{H_2}}{dt} = \text{velocidad de agotamiento del } H_2$$

$$\frac{dn_{NH_3}}{dt} = \text{velocidad de formación del } NH_3$$

podemos afirmar que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de agotamiento del \mathbf{N}_2 , igual a un tercio de la velocidad de agotamiento del \mathbf{H}_2 e igual a un medio de la velocidad de formación del \mathbf{NH}_3 . La relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de cambio de las cantidades de materia de productos y reactivos depende de los coeficientes estequiométricos, como indica (7.1.7). La velocidad de reacción es única (para una composición y temperatura dadas) y es independiente del reactivo o producto que se seleccione.

La definición (7.1.6) de velocidad de reacción se refiere a las cantidades de las sustancias presentes, no a sus concentraciones. Esto es interesante cuando varía el volumen durante el transcurso de una reacción. Sin embargo, es muy frecuente que el

volumen del sistema, V , se mantenga constante y entonces se puede relacionar fácilmente la velocidad de reacción con la velocidad de variación de la concentración. En efecto, si dividimos (7.1.5) por V obtenemos

$$\left(\frac{dn_{N_2}}{dt}\right)/V = \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{d(i)}{dt} = (v_i/V) \frac{d\xi}{dt} \quad (7.1.10)$$

donde (i) representa la concentración de la especie genérica i . Despejando se obtiene

$$\frac{d\xi}{dt} = (V/v_i) \frac{d(i)}{dt} \quad (7.1.11)$$

con lo que se obtiene v a partir de la variación de la concentración de i . En lo sucesivo supondremos que el volumen se mantiene constante y manejaremos velocidades de cambio de concentración.

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

Sea, por ejemplo, la reacción



la velocidad de reacción directa será

$$v_d = k_d (A)(B) \quad (7.1.13)$$

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

$$v_i = k_i (C)(D) \quad (7.1.14)$$

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

$$v = v_d - v_i = k_d (A)(B) - k_i (C)(D) \quad (7.1.15)$$

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

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{(C)(D)}{(A)(B)} \quad (7.1.16)$$

que también debe ser igual, según la *Ley de Acción de Masas*, a la constante de equilibrio de (7.1.12), luego se verifica

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} \quad (7.1.17)$$

La ecuación (7.1.17) establece una relación entre la constante de equilibrio (concepto termodinámico) y las constantes de velocidad (concepto cinético). El razonamiento que nos ha conducido a ella se basa en una interpretación *cinética* del equilibrio, expresada por (7.1.15). Es curioso señalar que la L.A.M. fue establecida originalmente por Guldberg y Waage siguiendo este método.

Los primeros estudios cuantitativos sobre las velocidades de reacción datan de mediados del siglo XIX, aunque la Cinética Química no llega a desarrollarse hasta principios del siglo XX. No forma un cuerpo de doctrina teórico tan completo y homogéneo como la Termodinámica Química. Además quedan todavía muchos problemas sin resolver y muchos fenómenos poco conocidos. Por esta razón, sólo vamos a exponer a grandes rasgos sus fundamentos teóricos esenciales y a desarrollar algunas aplicaciones.

Los métodos experimentales tienen una gran importancia en la Cinética Química, pues para determinar la velocidad de reacción es necesario conocer la composición de un sistema en función del tiempo. Se comprende que, a poco rápidos que sean los procesos que tengan lugar, los métodos clásicos del Análisis Químico no se pueden utilizar porque son demasiado lentos. La velocidad de reacción se calculará midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como función del tiempo. Debe elegirse una propiedad que sea de fácil medición y que varíe suficientemente para distinguir con precisión el valor correspondiente a distintas concentraciones. La propiedad elegida depende de cada reacción y así se emplean métodos físicos, tales como refractometría, espectrografía, absorciometría y colorimetría, polarimetría, etc. Muchas reacciones gaseosas se pueden seguir mediante medidas de presión, lo que permite montajes experimentales muy sencillos. Para reacciones muy rápidas, por el contrario, se precisan técnicas especiales.

§ 7.2. Orden, mecanismo y molecularidad

En muchos casos la velocidad de reacción viene determinada por expresiones monomias de la forma (7.1.13) y (7.1.14), o en general:

$$v = k_r \prod_i (C_i)^{\alpha_i} \quad (7.2.1)$$

en donde los exponentes α_i no coinciden, en general, con los coeficientes ν_i de la ecuación de la reacción (7.1.1). Para el reactivo genérico C_i , se dice que la reacción es de orden α_i en C_i . Se denomina *orden de la reacción* a la suma $\Sigma \alpha_i$ de los exponentes de las concentraciones (C_i) que figuran en (7.2.1).

Veamos algunos ejemplos: la reacción de formación del HI:



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



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



es de primer orden y su velocidad es proporcional a la concentración del N_2O_5 .

La explicación de estos hechos reside en que la reacción química total, en su forma genérica (7.1.1), no da ninguna información sobre el *mecanismo* de esa reacción. En general, la ecuación de la reacción total sólo representa el estado inicial y final, pero los reactivos no se transforman directamente en los productos, sino que siguen una serie de pasos sucesivos, o etapas, descritas por una serie de *reacciones elementales*, que constituyen el proceso detallado o mecanismo de reacción. La velocidad con la que un sistema alcanza el equilibrio depende del mecanismo del proceso, mientras que el propio estado de equilibrio no depende del mecanismo, sino de sus funciones termodinámicas.

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

Por ejemplo, en la reacción



se produce inicialmente una aproximación entre las moléculas de H_2 e I_2 . Al chocar la molécula de hidrógeno con la de yodo, el sistema adquiere una configuración momentánea en la que se mantienen los enlaces H-H e I-I, pero empiezan a formarse uniones entre los átomos de H y de I. Finalmente, se produce la separación de las dos moléculas de HI. En esta etapa simple de colisión se consumen los reactivos y se forman los productos y la reacción elemental (7.2.5) describe los hechos que tienen lugar a nivel molecular. Se trata de una reacción bimolecular, en la que intervienen dos moléculas para formar el complejo activado.

Otro ejemplo lo constituyen las moléculas del compuesto HO_2 , que en una sola etapa se disocian en $\text{H} + \text{O}_2$, por lo que se trata de una reacción unimolecular. Se denomina *molecularidad* de una reacción elemental al *número de moléculas que forman el complejo activado*. Sólo las reacciones elementales pueden caracterizarse por su molecularidad.

Hay que observar que el orden se refiere a la reacción global o resultante y, por el contrario, la molecularidad ha de referirse a cada una de las reacciones elementales que constituyen su mecanismo. El orden de cada reacción elemental coincide con su molecularidad, pero no ocurrirá lo mismo con el orden de la reacción resultante.

Existen, incluso, reacciones de orden fraccionario, como por ejemplo la descomposición del aldehído acético en fase gaseosa:



cuya velocidad es proporcional a la concentración de CH_3CHO elevada a $3/2$.

§ 7.3. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Se observa experimentalmente que la elevación de temperatura suele provocar fuertes aumentos en la velocidad de reacción. Es frecuente que la aplicación sucesiva de incrementos constantes de temperatura haga que la constante de velocidad se multiplique cada vez por un mismo factor. Esto parece sugerir que la relación existente entre la constante de velocidad y la temperatura ha de ser de tipo exponencial.

Arrhenius fue el primero en proponer una relación entre la constante de velocidad y la temperatura, que se ajusta bastante bien a los resultados experimentales en intervalos moderados de temperatura:

$$k_r = A e^{-\frac{U_a}{RT}} \quad (7.3.1)$$

El coeficiente A se suele denominar *factor pre-exponencial* y el parámetro U_a *energía de activación*. Como A tiene las mismas dimensiones que k_r , en el caso de una reacción de primer orden vendrá medida en s^{-1} , por lo que a veces se le denomina también *factor de frecuencia*. La determinación de energías de activación es un objetivo de gran importancia en los estudios cinéticos.

En la expresión de Arrhenius A y U_a son constantes. Otras formulaciones posteriores más complejas incluyen la dependencia de A y U_a con la temperatura, aunque cuando sea $U_a \gg RT$ (lo que sucede en la mayoría de las reacciones) la variación con la temperatura es generalmente despreciable.

Para comprobar la validez de (7.3.1) se suele manejar la ecuación logarítmica:

$$\ln k_r = \ln A - \frac{U_a}{RT} \quad (7.3.2)$$

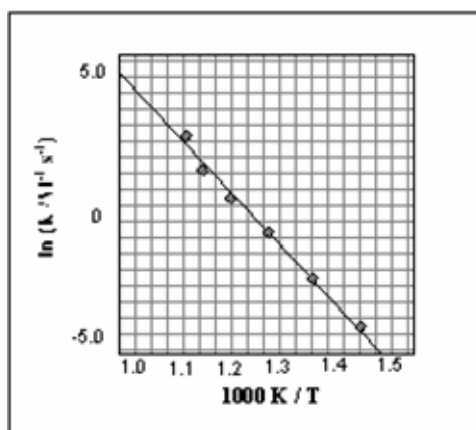


Figura 7.3.1

y se representan los datos experimentales tomando $1/T$ en abscisas y $\ln k_r$ en ordenadas. Los puntos así obtenidos suelen estar muy aproximadamente en línea recta, lo que concuerda con la expresión de Arrhenius.

En la figura 7.3.1 se representa la ecuación (7.3.2) para la descomposición del CH_3CHO . La pendiente permite conocer $(-U_a / R)$ y la ordenada en el origen nos proporciona $\ln A$.

Hay que destacar la fuerte influencia que tiene la energía de activación U_a sobre la velocidad de reacción. En la tabla siguiente puede verse un ejemplo: al aumentar U_a en 20 kJ mol^{-1} , k_r se hace más de 3000 veces menor. En cuanto a la temperatura, para un mismo valor de A y con una energía de activación igual a 80 kJ mol^{-1} , que es muy corriente, un aumento de 10 K hace que k_r casi se triplique. Además, se puede comprobar que cuanto más elevada es la energía de activación, tanto más sensible a la temperatura es la velocidad de reacción.

	80 kJ mol^{-1}	100 kJ mol^{-1}
298 K	$k_r = 9,49 \cdot 10^{-15} \text{ A}$	$k'_r = 2,96 \cdot 10^{-18} \text{ A}$
308 K	$k''_r = 2,71 \cdot 10^{-14} \text{ A}$	$k'''_r = 1,10 \cdot 10^{-17} \text{ A}$

Es fácil establecer el enlace entre la ecuación de Arrhenius y la Termodinámica. Para simplificar los cálculos, nos limitaremos a reacciones en sistemas gaseosos ideales. Si recordamos las expresiones de las constantes de equilibrio

$$K_a = \frac{1}{(p^\circ)^{\Delta\nu}} K_p \quad (7.3.3)$$

$$K_p = (RT)^{\Delta\nu} K_c \quad (7.3.4)$$

al tomar logaritmos y derivar, teniendo en cuenta que K_a y K_p no dependen más que de la temperatura, obtenemos

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta\nu}{T} + \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (7.3.5)$$

Al sustituir en la ecuación de Van't Hoff (fórmula 8.7.2 de la Termodinámica Química II)

$$\frac{\Delta H^o}{RT^2} = \frac{\Delta \nu}{T} + \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (7.3.6)$$

y recordar que

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta \nu \quad (7.3.7)$$

resulta

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^o - RT\Delta \nu}{RT^2} = \frac{\Delta U^o}{RT^2} \quad (7.3.8)$$

Por otra parte, al aplicar la ecuación de Arrhenius (7.3.2) a las reacciones directa e inversa, se obtiene

$$\frac{d \ln k_d}{dT} = \frac{U_{ad}}{RT^2} \quad (7.3.9)$$

$$\frac{d \ln k_i}{dT} = \frac{U_{ai}}{RT^2} \quad (7.3.10)$$

en donde U_{ad} y U_{ai} representan, respectivamente las energías de activación de la reacción directa y de la inversa. Finalmente, si recordamos (7.1.17) y aplicamos (7.3.9) y (7.3.10), resulta

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{1}{RT^2}(U_{ad} - U_{ai}) \quad (7.3.11)$$

Para que este resultado concuerde con (7.3.8) ha de verificarse

$$\Delta U^o = U_{ad} - U_{ai} \quad (7.3.12)$$

relación que liga a las energías de activación directa e inversa con el ΔU^o de la reacción.

§ 7.4. Teoría de las velocidades absolutas

Para calcular las constantes de velocidad de las reacciones elementales se puede aplicar el concepto clásico de las colisiones, según el cual una reacción se produce como consecuencia del choque eficaz entre moléculas. Durante una colisión molecular se forman y se rompen enlaces, por lo que intervienen tanto las fuerzas intramoleculares (que determinan los movimientos vibracionales de las moléculas) como las fuerzas intermoleculares. Estas últimas, que rigen las interacciones entre moléculas, dan lugar a potenciales intermoleculares que integran los efectos de las fuerzas de atracción y repulsión de corto y largo alcance.

En función de los estados iniciales translacional, vibracional y rotacional de las moléculas, se puede calcular la probabilidad de que dos moléculas que chocan reaccionen: en efecto, aplicando los recursos de la Mecánica Cuántica y la Mecánica Estadística es posible calcular con qué frecuencia las moléculas superarán la barrera de potencial y darán lugar a la reacción química.

Este método resultaría muy complicado y es posible explicar los hechos mediante una teoría aproximada más sencilla. Esta es la *teoría de las velocidades absolutas*, también llamada *teoría del complejo activado* y *teoría del estado de transición*, desarrollada por Evans, Eyring y Polanyi. Veamos algunos de sus rasgos fundamentales.

El significado de la energía de activación es sencillo y su comprensión resulta intuitiva puesto que se trata de la barrera energética que los reactivos deben superar para transformarse en los productos de reacción. En la figura 7.4.1. se representa gráficamente la evolución de la energía para una reacción uni-unimolecular $R \rightleftharpoons P$.

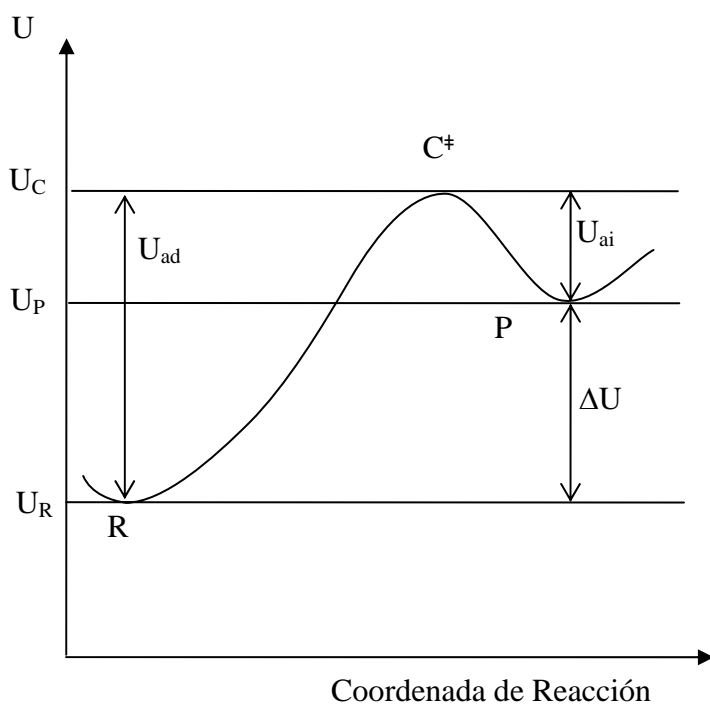


Figura 7.4.1

Para que se produzca la reacción química es necesario que las moléculas de **R** se aproximen, adquieran la energía U_{ad} y pasen sobre la barrera de energía libre, con lo que se convertirán en la especie molecular que hemos denominado complejo activado, C^\ddagger .

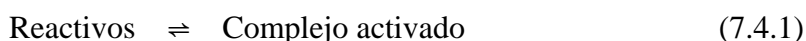
La velocidad de la reacción va a venir controlada por la velocidad con la que estos complejos activados atraviesan la cima de la barrera energética.

Al transformarse el complejo activado en el producto **P**, cede la energía U_{ai} . La coordenada de reacción utilizada como abscisa en la figura 7.4.1 puede ser, por ejemplo, la longitud de un enlace químico afectado por la reacción.

Por tanto, para que la reacción progrese es preciso salvar una barrera de energía, cuya altura es precisamente la energía de activación. Una vez completada la reacción, el cambio final de energía es ΔU .

Una molécula estable de **R** o de **P** se encontrará vibrando en la proximidad de los mínimos de **R** y **P**. Para pasar de una a otra es preciso atravesar el máximo **C** mediante el complejo activado. Éste es un agregado intermedio de átomos, de carácter inestable, que puede considerarse similar a una molécula ordinaria que se encuentra en el trance de reorganizar sus enlaces, rompiendo algunos y formando otros nuevos, lo que conduce a la disociación del complejo en productos. La frecuencia de ese proceso va a caracterizar la velocidad de reacción

Una característica esencial de esta teoría de las velocidades de reacción es que se supone que el complejo activado está en equilibrio con los reactivos. Si la reacción alcanza el equilibrio, el complejo activado estará en equilibrio tanto con los reactivos como con los productos. En un instante determinado, una parte de las moléculas del complejo activado estará cruzando la barrera de entalpía libre hacia la formación de reactivos y otra parte hacia la formación de productos. Se trata de analizar el estado anterior al equilibrio del sistema, en el que las moléculas del reactivo se aproximan y se establece un equilibrio entre reactivos y complejo activado:



La constante de equilibrio K^\ddagger de esta reacción viene determinada por la temperatura y por la entalpía libre normal de activación ΔG^\ddagger :

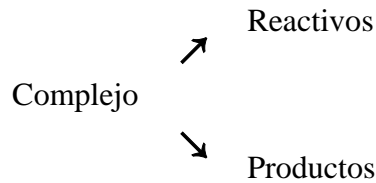
$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (7.4.2)$$

A partir de (7.4.2) se determina la concentración de complejo activado. Si suponemos comportamiento ideal, se verifica al aplicar la Ley de Acción de Masas

$$[C^\ddagger] = K^\ddagger \prod (C_i)^{\alpha_i} \quad (7.4.3)$$

en donde $[C^\ddagger]$ representa la concentración de complejo activado y $(C_i)^{\alpha_i}$ el producto de concentraciones de los reactivos elevadas a potencias iguales a sus coeficientes en la reacción elemental (7.4.1).

El complejo activado se puede descomponer, a su vez, de dos formas:



La frecuencia de disociación del complejo en productos es, según la hipótesis principal de esta teoría, una frecuencia universal, que no depende de la naturaleza del sistema molecular considerado y que coincide con la frecuencia ν de rotura de un enlace débil. Se puede calcular ν para un solo caso sencillo y aplicar el valor determinado a cualquier reacción.

Se demuestra que la frecuencia ν depende sólo de la temperatura y viene dada por la expresión

$$\nu = \frac{kT}{h} \quad (7.4.4)$$

donde k es la constante de Boltzmann y h la constante de Plank. A 300 K, el valor de ν es aproximadamente $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Al multiplicar la concentración del complejo activado (C^\ddagger) por la frecuencia ν , se obtiene la velocidad de reacción, cuya expresión resultará de (7.4.2), (7.4.3) y (7.4.4):

$$\nu = \nu(C^\ddagger) \frac{kT}{h} K^\ddagger \prod (C_i)^{\alpha_i} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \prod (C_i)^{\alpha_i} \quad (7.4.5)$$

Si recordamos (7.2.1) y que $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$, la constante de velocidad verificará

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (7.4.6)$$

La expresión (7.4.6) se parece a la ley de Arrhenius (7.3.1) con la diferencia formal de que aparece T en el factor preexponencial. Esto nos impide identificar ΔH^\ddagger con la energía de activación de Arrhenius U_a . La relación entre ΔH^\ddagger y U_a se puede obtener fácilmente mediante derivadas logarítmicas del tipo (7.3.9). Operemos sobre (7.3.1) y (7.4.6):

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{U_a}{RT^2} \quad (7.4.7)$$

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (7.4.8)$$

De estas dos expresiones se deduce que

$$U_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (7.4.9)$$

que es la relación buscada. Como, a las temperaturas ordinarias, es $U_a \gg RT$, no se suele cometer un error apreciable al suponer $U_a \approx \Delta H^\ddagger$.

Si aplicamos (7.4.9) a (7.4.6), se obtiene

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{U_a}{RT}} = \frac{ekT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{U_a}{RT}} \quad (7.4.10)$$

Por tanto, de la comparación de (7.4.10) con (7.3.1), se infiere que

$$A = \frac{ekT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (7.4.11)$$

que es la expresión del factor preexponencial.

En la fórmula (7.4.11) se aprecia el importante efecto que tiene la entropía de activación sobre el factor preexponencial y, en consecuencia, sobre la velocidad de reacción. Al reunirse las moléculas de reactivos para formar el complejo activado, suele producirse un aumento de orden y una disminución de entropía, tanto más pronunciada cuanto más complicadas sean las moléculas. En consecuencia, ΔS^\ddagger suele ser negativa y

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} < 1 \quad (7.4.12)$$

Así pues, en igualdad de las demás circunstancias, cuanto más complicadas sean las moléculas de los reactivos, tanto menor será el factor preexponencial y, en consecuencia, tanto menor serán la constante de velocidad y la velocidad de reacción.

Cuando se trate de un sistema no ideal, en las ecuaciones (7.4.3) y (7.4.5) deben sustituirse las concentraciones por actividades. De esta manera se extiende la teoría de las velocidades absolutas a las disoluciones no ideales y, en particular, a las iónicas, como veremos a continuación.

§ 7.5. Reacciones iónicas. Efecto salino primario

Como acabamos de indicar, la teoría de las velocidades absolutas tiene una aplicación muy útil en el estudio de la cinética de reacciones iónicas.

Consideremos, por ejemplo, una reacción iónica bimolecular entre los iones A y B para dar el complejo activado C[‡], con una constante de equilibrio K[‡].



Se cumplirá

$$K^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} \quad (7.5.2)$$

Su velocidad de reacción se obtendrá sustituyendo las concentraciones por actividades en (7.4.3) y (7.4.5):

$$v = v(C^\ddagger) = v \frac{a^\ddagger}{\gamma^\ddagger} = v \frac{K^\ddagger}{\gamma^\ddagger} a_A a_B = v K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} (A)(B) \quad (7.5.3)$$

luego la constante de velocidad es

$$k_r = v K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (7.5.4)$$

Como los coeficientes de actividad varían con la fuerza iónica **I** de la disolución, la constante de velocidad variará también. Así pues, la constante de velocidad se alterará al agregar electrólitos a la disolución, aunque no intervengan directamente en la reacción. Este fenómeno se llama *efecto salino primario*. Hay que tener cuidado con él, porque la constante de velocidad puede ir variando por su causa en el transcurso de la reacción, debido a los iones que se consumen o se forman.

Con la ayuda de la expresión simplificada de la *Ley límite de Debye y Hückel*, ya utilizada en Termodinámica Química (Equilibrios iónicos, fórmula 12.4.3), que relaciona los coeficientes de actividad de una especie iónica dada **i** con la valencia **z** y la fuerza iónica **I**

$$-\log \gamma_i \approx 0,5 z_i^2 \sqrt{I} \quad (7.5.5)$$

podemos dar a (7.5.4) la forma siguiente:

$$\log k_r = \log (v K^\ddagger) - 0,5(z_A^2 + z_B^2 - z_\ddagger^2) \sqrt{I} \quad (7.5.6)$$

Es evidente que la carga z_{\ddagger} del complejo activado es la suma algebraica de z_A y z_B , luego (7.5.6) se convertirá en

$$\log k_r = \log (vK^\ddagger) + z_A z_B \sqrt{I} = \log k_o + z_A z_B \sqrt{I} \quad (7.5.7)$$

en donde k_o representa el valor que tendría la constante de velocidad si la fuerza iónica fuese nula.

La ecuación (7.5.7) nos indica que, si representamos $\log k_r$ en función de \sqrt{I} , ha de resultar una recta de pendiente $z_A z_B$. Según sea este producto, se pueden distinguir los tres tipos fundamentales que siguen:

- 1) $z_A z_B > 0$. La recta será ascendente y k_r aumentará con la fuerza iónica. Este caso se presenta cuando los dos iones tienen cargas del mismo signo.
- 2) $z_A z_B < 0$. Ahora disminuye k_r al aumentar la fuerza iónica. Tiene lugar cuando son contrarios los signos de las cargas iónicas.
- 3) $z_A z_B = 0$. Ocurre en las reacciones entre un ión y una molécula descargada.

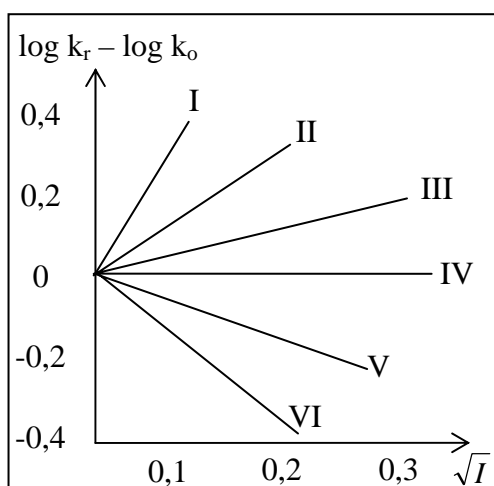


Figura 7.5.1

Entonces k_r es independiente de la fuerza iónica.

Para hacer inapreciables los cambios de velocidad debidos al efecto salino primario, se suele agregar a la disolución un electrólito inerte en gran exceso, con lo que se consigue mantener la fuerza iónica prácticamente constante.

Estos hechos tienen una frecuente confirmación experimental. En la figura 7.5.1 se representan gráficamente varios casos, correspondientes a la presencia de los siguientes iones:

- | | | | |
|------|---|---|----------------|
| I. | $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ | : | $z_A z_B = 4$ |
| II. | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$ | : | $z_A z_B = 2$ |
| III. | $\text{NO}_2\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5^- + \text{OH}^-$ | : | $z_A z_B = 1$ |
| IV. | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{OH}^-$ | : | $z_A z_B = 0$ |
| V. | $\text{H}^+ + \text{Br}^-$ | : | $z_A z_B = -1$ |
| VI. | $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$ | : | $z_A z_B = -2$ |

§ 7.6. Reacciones monomoleculares

Las reacciones bimoleculares y de molecularidad superior en fase gaseosa se suelen estudiar mediante el cálculo de choques intermoleculares. Para que se produzca la reacción es necesario que se convierta energía cinética de traslación molecular en energía de vibración de los enlaces, para lo que se debe superar la energía de activación molecular.

Sin embargo, ciertos gases se descomponen o isomerizan al calentarlos mediante reacciones que suelen ser de primer orden, lo cual haría esperar un mecanismo sencillo monomolecular. En este tipo de reacciones parece difícil explicar cómo se forma el complejo activado. En las de molecularidad más elevada, procede de la energía cinética transformada en el choque entre las moléculas que forman el complejo activado. Este mecanismo es evidentemente imposible en las monomoleculares, ya que en ellas el complejo activado estaría formado sólo por una molécula de reactivo. Si la activación se produjera por choque, el proceso sería por lo menos bimolecular.

Se han formulado muchas hipótesis para buscar otro origen que los choques para la energía de activación, pero todas ellas han resultado falsas al ser sometidas a comprobación experimental. En vista de ello, Lindemann propuso el siguiente *mecanismo de reacciones sucesivas* para explicar la reacción:



Para que se produzca la reacción debe formarse un complejo activado intermedio, que denominaremos A^\ddagger . La molécula activada se origina a partir del choque de dos moléculas de A , según la reacción:



donde k_1 y k'_1 son, respectivamente, las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa.

El complejo activado A^\ddagger así originado está ahora formado sólo por una molécula de A . La etapa final de la reacción será la descomposición de A^\ddagger , cuya constante de velocidad designaremos por k_2 :



La velocidad a la que varía la concentración de A^\ddagger es:

$$\frac{d(A^\ddagger)}{dt} = k_1(A)^2 - k'_1(A)(A^\ddagger) - k_2(A^\ddagger) \quad (7.6.4)$$

Como la concentración de A^\ddagger se mantiene muy pequeña y sin variaciones bruscas, podemos suponer que $(dA^\ddagger/dt) = 0$, en un régimen estacionario. En tal caso, de (7.6.4) igualada a cero se deduce

$$(A^\ddagger) = \frac{k_1(A)^2}{k'_1(A) + k_2} \quad (7.6.5)$$

Entonces tendremos para la velocidad a la que se forman los productos, que es la velocidad de la reacción resultante,

$$v = k_2(A^\ddagger) = \frac{k_1 k_2(A)^2}{k'_1(A) + k_2} \quad (7.6.6)$$

Discutamos este resultado. Si el complejo activado A^\ddagger se descompone según (7.6.3) mucho más deprisa que se desactiva según la inversa de (7.6.2), se cumplirá en (7.6.4)

$$k'_1(A)(A^\ddagger) \ll k_2(A^\ddagger) \quad (7.6.7)$$

y también

$$k'_1(A) \ll k_2 \quad (7.6.8)$$

luego (7.6.6) se convierte en

$$v = k_1(A)^2 \quad (7.6.9)$$

y la reacción será de segundo orden. En cambio, si la desactivación de A^\ddagger es mucho más rápida que su descomposición, ocurrirá al revés y (7.6.6) tomará la forma

$$v = \frac{k_1 k_2}{k'_1}(A) \quad (7.6.10)$$

y la reacción será de primer orden.

Al disminuir la presión del sistema, disminuye el número de choques moleculares por unidad de tiempo y con él la velocidad de desactivación, puesto que ésta se produce por choque. En consecuencia, si se disminuye suficientemente la presión, la reacción pasará de ser de primer orden según (7.6.10) a ser de segundo orden según (7.6.9). El proceso será gradual y se manifestará inicialmente por una disminución de la constante de (7.6.10). El aumento de presión y la agregación de gases inertes, que aumentan los choques, producirán el efecto contrario. Todos estos hechos se han comprobado experimentalmente.

§ 7.7. Fotoquímica

La fotoquímica estudia los fenómenos asociados con la absorción y emisión de radiación en los sistemas químicos. Incluye fenómenos espectroscópicos, reacciones fotoestimuladas y reacciones químicas luminiscentes.

Hasta ahora hemos supuesto que la energía de activación se tomaba de la energía cinética molecular de los reactivos (activación térmica). También es posible que la activación se produzca mediante la absorción de *radiación* (activación fotoquímica).

Para que una molécula se active, según la regla de Einstein, es preciso que *absorba un cuanto de radiación*. Según el postulado de Planck, la energía de un cuanto de radiación de frecuencia ν es

$$E = h \nu \quad (7.7.1)$$

siendo h la constante de Planck o cuanto de acción.

Se denomina *einstein* a la energía $Nh\nu$ contenida en N cuantos de radiación, siendo N el número de Avogadro. Naturalmente, el valor del einstein depende de la frecuencia. Si ésta es suficientemente elevada, puede alcanzarse la energía de activación requerida por la transformación. Por ejemplo, para la radiación del espectro visible, con longitud de onda de 10^4 \AA (10^{-6} m), la energía de un einstein es del orden de 120 kJ mol^{-1} , energía suficiente para activar muchas reacciones.

Toda reacción fotoquímica tiene su origen en la absorción de un cuanto de radiación por una molécula. Este es el *proceso fotoquímico primario*. Evidentemente, para que se produzca este proceso, es indispensable que la especie molecular en cuestión tenga una banda de absorción a la frecuencia requerida. A este hecho se debe principalmente que la activación fotoquímica sea menos frecuente que la térmica.

La influencia de la radiación sobre las moléculas puede ser ligera o profunda. Cuando los cuantos de radiación tienen suficiente energía pueden producir efectos profundos, como la rotura de enlaces y la consiguiente disociación de la molécula. Si su energía es menor, puede simplemente convertirse en energía térmica, con un efecto similar a la simple elevación de la temperatura. Así pues, los *efectos fotoquímicos secundarios* son muy variados: puede ocurrir que una molécula excitada devuelva la energía absorbida mediante radiación de frecuencia igual o inferior (*fluorescencia*) o, según hemos visto, que la molécula se disocie o descomponga (*fotodisociación*). Si la molécula se disocia, los productos originados pueden reaccionar a su vez de muchas formas: la molécula activada, pero no disociada, puede chocar con otras y activarlas a su vez, dando origen a una reacción química, según el proceso que se denomina de *fotosensibilización*.

Se llama *rendimiento cuántico* de un proceso al número de moléculas de reactivo consumidas por cuanto de radiación absorbida. El rendimiento cuántico suele ser del orden de la unidad. En los procesos *en cadena*, en cambio, puede llegar a valores muy elevados.

CAPITULO 8

CINÉTICA FORMAL

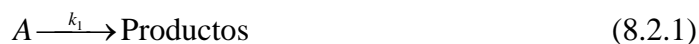
§ 8.1. Introducción

El estudio cinético de las reacciones químicas se reduce, una vez resuelto el planteamiento teórico (que es lo más importante y, en general, más difícil), a la integración de una ecuación diferencial o de un sistema de ecuaciones diferenciales. La cuestión se convierte en un problema puramente matemático, muy complicado a veces. Esta clase de estudios constituye el objeto de la llamada Cinética Formal.

§ 8.2. Reacciones de primer orden

Según se vió en el §7.1, la velocidad de reacción, definida en (7.1.6) como la variación del avance de reacción con el tiempo, se relaciona con la velocidad de cambio de las cantidades de materia mediante los coeficientes estequiométricos en la expresión (7.1.8). Por otra parte, (7.1.11) permite obtener v a partir de la variación de la concentración de una especie genérica, por lo que, como se adelantó, manejaremos velocidades de cambio de concentración.

La velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, como se expresa con carácter general en (7.2.1). Si consideramos una reacción de primer orden, del tipo



cuya constante de velocidad es k_1 , su velocidad de reacción será proporcional a la concentración del único reactivo. Si representamos la concentración inicial de éste por a y su disminución pasado un tiempo t por x , se verificará

$$c = a - x \quad (8.2.2)$$

donde c representa la concentración en el instante t . Se cumplirá

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (8.2.3)$$

y, por tanto,

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (8.2.4)$$

Separemos variables en (8.2.4):

$$\frac{dx}{a-x} = k_1 dt \quad (8.2.5)$$

e integremos con la condición inicial $x = 0$:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (8.2.6)$$

De aquí deducimos

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8.2.7)$$

o también

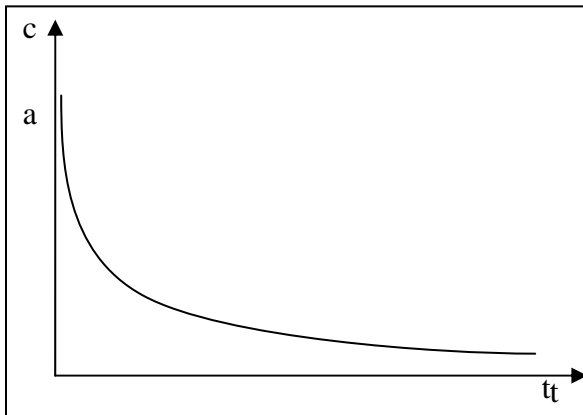


Figura 8.2.1

$$c = ae^{-k_1 t} \quad (8.2.8)$$

Así pues, vemos que en las reacciones de primer orden la concentración del reactivo disminuye exponencialmente y tiende a **0** cuando **t** tiende a ∞ . Si la reacción no es muy lenta, pasado un intervalo de tiempo moderado, se puede considerar como realizada prácticamente por completo, como puede verse en la figura 8.2.1.

La expresión (8.2.6) nos da un procedimiento para reconocer si una reacción es de primer orden. Basta medir concentraciones y tiempos y representar $\ln \frac{a}{a-x}$ en función del tiempo. Si los puntos obtenidos están sobre una recta que pasa por el origen (figura 8.2.2), la reacción es de primer orden y su constante de velocidad es la pendiente de dicha recta.

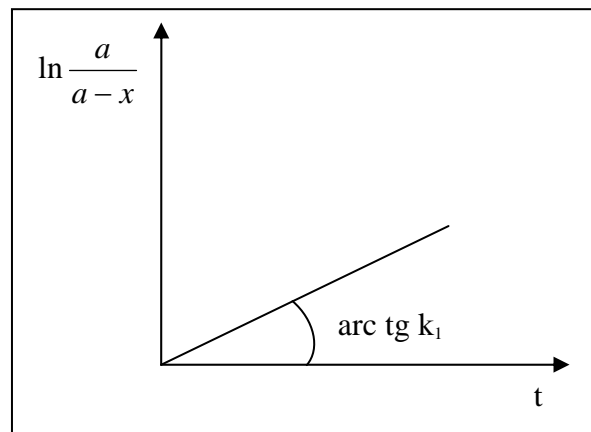


Figura 8.2.2

También se puede determinar la constante de velocidad por integración de (8.2.5) entre dos instantes t_1 y t_2 :

$$\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = \ln \frac{c_1}{c_2} = k_1(t_2 - t_1) = k_1 \Delta t \quad (8.2.9)$$

y de aquí se deduce inmediatamente k_1 .

Se conocen muchas reacciones de primer orden gaseosas y en disolución, pero frecuentemente no tienen lugar con un proceso monomolecular. A veces, por ejemplo, se trata de una reacción bimolecular, pero uno de los reactivos se encuentra en gran exceso comparado con el otro; entonces la concentración del primero no es afectada prácticamente por la reacción y la velocidad resulta ser muy aproximadamente proporcional a la concentración del segundo. En este caso se puede decir que la reacción es de *pseudoprimer orden*. El concepto de *pseudoorden* de una reacción es importante en reacciones catalíticas, en las que un catalizador modifica la velocidad sin consumirse durante de reacción, o cuando un reactivo es regenerado de forma catalítica durante el transcurso de la reacción. En general, siempre que la concentración de un reactivo j se mantenga prácticamente constante, el término (C_j) de su ecuación cinética (7.2.1) se podrá englobar en la constante k , con lo que $\Sigma \alpha_i$ se reducirá en α_j .

Pueden presentarse también *reacciones de orden cero* cuando en (7.2.1) sea $\Sigma \alpha_i = 0$. Entonces será

$$\frac{dx}{dt} = k_o \quad (8.2.10)$$

siendo k_o la constante de velocidad. La integración de (8.2.10) nos dice que la concentración irá disminuyendo linealmente con el tiempo

$$x = k_o t \quad (8.2.11)$$

y también

$$c = a - k_o t \quad (8.2.12)$$

§ 8.3. Reacciones de segundo orden

Consideremos una reacción de segundo orden



Representemos por **a** y **b** las concentraciones iniciales de **A** y **B** respectivamente. Como, transcurrido un cierto tiempo **t**, habrán experimentado una misma disminución **x** las concentraciones de ambos reactivos, se verificará

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (8.3.2)$$

y, al separar variables,

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad (8.3.3)$$

Para integrar esta ecuación diferencial, descomponemos su primer miembro en fracciones sencillas, con lo que obtenemos

$$\frac{1}{a-b} \left(\frac{-dx}{a-x} + \frac{dx}{b-x} \right) = k_2 dt \quad (8.3.4)$$

e integramos inmediatamente entre **0** y **t** :

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] - \frac{1}{a-b} [\ln a - \ln b] = k_2 t \quad (8.3.5)$$

Podemos dar también a este resultado la forma siguiente:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t \quad (8.3.6)$$

La ecuación (8.3.6) puede servir, análogamente a (8.2.6), para reconocer el orden de una reacción. Si la reacción es de segundo orden y representamos $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ en función de **t**, ha de resultar una recta de pendiente **(a-b) k₂** y que pasa por el origen.

Las concentraciones iniciales **a** y **b** pueden ser iguales, bien porque se haya impuesto esta condición deliberadamente o porque se trate de una reacción de segundo orden con un solo reactivo, tal como



Entonces (8.3.6) se convierte en una expresión indeterminada, que se puede calcular tomando límites convenientemente, pero es preferible volver a integrar la ecuación (8.3.2), cuya forma será ahora

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (8.3.8)$$

o también

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (8.3.9)$$

y al integrarla entre **0** y **t**,

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad (8.3.10)$$

que es la expresión que sustituye a (8.3.6).

§ 8.4. Reacciones de tercer orden

Estas reacciones son muy poco frecuentes y, por tanto, no merece la pena que nos detengamos en un estudio detallado. En una reacción del tipo



si las concentraciones iniciales **a**, **b** y **c** son diferentes, se verificará una ecuación análoga a (8.3.2)

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x) \quad (8.4.2)$$

cuya integración no encierra dificultades, pero no lo haremos aquí por carecer de interés.

La mayoría de las reacciones de tercer orden que se conocen son del tipo



La ecuación (8.4.2) se convierte entonces en

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-2x)^2(b-x) \quad (8.4.4)$$

que tampoco integraremos.

§ 8.5. Período de semirreacción

Consideremos una reacción de orden n , en la que se preparan los reactivos con iguales concentraciones iniciales. La ecuación diferencial será

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n \quad (8.5.1)$$

o también

$$\frac{dx}{(a - x)^n} = k_n dt \quad (8.5.2)$$

Se denomina *período de semirreacción* al intervalo de tiempo necesario para que se reduzcan las concentraciones de los reactivos a la mitad de su valor inicial. Si llamamos τ a dicho período, lo podremos determinar fácilmente por integración de (8.5.2) entre 0 y $a/2$:

$$\left[\frac{1}{n-1} \frac{1}{(a-x)^{n-1}} \right]_0^{a/2} = k_n \tau \quad (8.5.3)$$

y de aquí se deduce

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = k_n \tau \quad (8.5.4)$$

o también, finalmente,

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1) a^{n-1}} \quad (8.5.5)$$

El resultado (8.5.5) nos indica que el período de semirreacción es inversamente proporcional a la constante de velocidad y a la potencia $n-1$ de la concentración inicial. En este hecho se basa un método para la determinación de órdenes de reacción.

En el caso de una reacción de primer orden, bien por el paso al límite de (8.5.5) o por sustitución directa de $x = a/2$ en (8.2.6), se obtiene

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (8.5.6)$$

y τ resulta ser independiente de la concentración inicial. Este hecho, que se debe al carácter exponencial del fenómeno, sucede también en la desintegración de sustancias radiactivas, que tiene lugar mediante reacciones de primer orden y en donde **J** recibe el nombre de *período de semidesintegración*.

§ 8.6. Reacciones opuestas

Conforme una reacción progresa en el sentido directo, las concentraciones de los productos finales se van incrementando y puede ser sensible el efecto de la reacción inversa. El caso más complicado se presenta en la práctica cuando las dos reacciones opuestas son de segundo orden y las concentraciones iniciales de reactivos y productos son todas distintas de cero. Si la reacción es



y las concentraciones iniciales de reactivos y productos son respectivamente **a**, **b**, **c** y **d**, se verificará

$$\frac{dx}{dt} = k_d(a-x)(b-x) - k_i(c+x)(d+x) \quad (8.6.2)$$

La integración de esta ecuación diferencial es complicada y no nos detendremos a realizarla. En cambio, vamos a considerar el caso particular más frecuente correspondiente a las dos reacciones de primer orden, o sea



e inicialmente sólo hay reactivo **A** con la concentración **a**, pero nada de **B**. Entonces

$$\frac{dx}{dt} = k_d(a-x) - k_i x \quad (8.6.4)$$

y, si agrupamos términos convenientemente, resulta

$$\frac{dx}{dt} = (k_d + k_i) \left(\frac{k_d a}{k_d + k_i} - x \right) \quad (8.6.5)$$

que es enteramente análoga a (8.2.5), luego su integral tendrá la forma (8.2.6)

$$\ln \frac{\frac{k_d a}{k_d + k_i}}{\frac{k_d a}{k_d + k_i} - x} = (k_d + k_i)t \quad (8.6.6)$$

Se puede dar a (8.6.6) una forma más simple si observamos que, en equilibrio, $\mathbf{dx/dt} = \mathbf{0}$, luego se verifica para la \mathbf{x} de equilibrio \mathbf{x}_e

$$k_d(a - x_e) = k_i x_e \quad (8.6.7)$$

de donde deducimos

$$x_e = \frac{k_d a}{k_d + k_i} \quad (8.6.8)$$

resultado al que hubiésemos llegado también por aplicación de la L.A.M. y de (7.1.17). Al sustituir en (8.6.6) obtenemos

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_d + k_i)t \quad (8.6.9)$$

Esta expresión nos permite aplicar a las reacciones opuestas de primer orden las fórmulas (8.2.6) y (8.2.7) con sólo sustituir la concentración inicial por la de equilibrio y utilizar como constante de velocidad la suma de las correspondientes a las dos reacciones.

§ 8.7. Reacciones consecutivas

Puede ocurrir que los productos de una reacción sean a su vez los reactivos de otra y así sucesivamente. Ya hemos indicado anteriormente que muchas reacciones químicas tienen lugar mediante un proceso de este tipo, formado por varias reacciones elementales sucesivas.

Si la cadena de reacciones es algo complicada, la integración del sistema de ecuaciones diferenciales que resulta, aunque posible, es muy laboriosa. Los casos complicados sólo se pueden estudiar prácticamente con la ayuda del ordenador.

A título de ejemplo sencillo, estudiaremos el caso de dos reacciones sucesivas de primer orden, ambas químicamente irreversibles:



Representaremos por x , y , z las concentraciones de **A**, **B** y **C** en un instante cualquiera t y supondremos que en el momento inicial $t = 0$ es $x = a$ y las otras concentraciones son nulas. El sistema de ecuaciones diferenciales será

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dx}{dt} &= k_1 x \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 x - k'_1 y \\ \frac{dz}{dt} &= k'_1 y \end{aligned} \right\} \quad (8.7.2)$$

Además se ha de verificar la condición

$$a = x + y + z \quad (8.7.3)$$

que expresa la conservación de la materia durante el proceso.

De la primera ecuación (8.7.2), al integrarla con la condición inicial $x = a$, se obtiene inmediatamente

$$x = ae^{-k_1 t} \quad (8.7.4)$$

Al sustituir este valor de x en la segunda ecuación (8.7.2) y ordenar obtenemos

$$\frac{dy}{dt} + k'_1 y = k_1 a e^{-k_1 t} \quad (8.7.5)$$

ecuación lineal, que al integrarla proporciona

$$y = \frac{k_1 a}{k'_1 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k'_1 t}) \quad (8.7.6)$$

Se puede deducir z por sustitución de (8.7.6) en (8.7.2) e integración inmediata con la condición inicial $z = 0$:

$$z = \frac{a}{k'_1 - k_1} (k_1 e^{-k'_1 t} - k'_1 e^{-k_1 t} + k'_1 - k_1) \quad (8.7.7)$$

Como comprobación, se ve que los valores de x , y , z dados por (8.7.4), (8.7.6) y (8.7.7) satisfacen la condición (8.7.3).

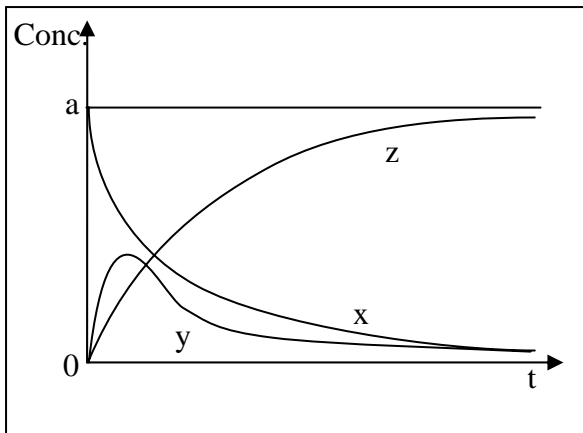


Figura 8.7.1

En la figura 8.7.1 se representan gráficamente los resultados obtenidos. La concentración de **A** disminuye exponencialmente, sin que influya en el proceso la transformación posterior de **B** en **C**. La concentración de **C**, en cambio, va creciendo monótonamente a partir de cero y tiende asintóticamente al valor **a**. La concentración de **B** aumenta al principio, cuando todavía hay poco **B** y su descomposición es lenta; cuando esta última es suficientemente rápida, la concentración de **B** presenta un máximo, para iniciar seguidamente una disminución y tender por último a cero.

Evidentemente, la curva representativa de la concentración **z** de **C** presentará un punto de inflexión en correspondencia con el máximo de la concentración de **B**.

Si una de las reacciones consecutivas es mucho más lenta que todas las demás, la velocidad de todo el proceso quedará determinada prácticamente por dicha reacción lenta. Este tipo de situaciones es muy frecuente y suele permitir considerables simplificaciones en el análisis. En el ejemplo que hemos estudiado, si suponemos que la reacción $A \rightarrow B$ es lenta, será

$$k_1 \ll k'_1 \quad (8.7.8)$$

y, por tanto,

$$e^{-k'_1 t} \ll e^{-k_1 t} \quad (8.7.9)$$

y (8.7.6) y (8.7.7) se convierten aproximadamente en:

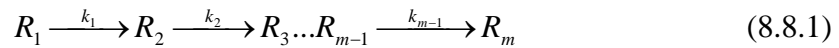
$$y \approx \frac{k_1 a}{k'_1} e^{-k_1 t} = \frac{k_1 x}{k'_1} \quad (8.7.10)$$

$$z \approx a(1 - e^{-k_1 t}) = a - x \quad (8.7.11)$$

En estas expresiones vemos claramente que todas las etapas quedan determinadas por la primera. Este caso, en el que la primera etapa condiciona la cinética general del proceso, se suele presentar, por ejemplo, en los procesos de radiactividad y merece la pena que lo consideremos en general.

§ 8.8. Equilibrio radiactivo

Sea una sustancia radiactiva \mathbf{R}_1 , de la que inicialmente disponemos de a átomos-gramo, que se convierte en otra \mathbf{R}_2 con una constante de velocidad k_1 . \mathbf{R}_2 se transforma a su vez en otra \mathbf{R}_3 con una constante k_2 , etc., hasta llegar finalmente a \mathbf{R}_m , que no es radiactiva. El esquema de la *serie radiactiva* completa es, pues:



Las ecuaciones diferenciales forman un sistema análogo al (8.7.2), que escribiremos ahora representando por n_i el número de átomos-gramo de \mathbf{R}_i :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -k_1 n_1 \\ \frac{dn_2}{dt} &= k_1 n_1 - k_2 n_2 \\ \dots \\ \frac{dn_m}{dt} &= k_{m-1} n_{m-1} \end{aligned} \right\} \quad (8.8.2)$$

Supongamos que \mathbf{R}_1 se descompone mucho más lentamente que todos los demás (su período de semidesintegración es mucho mayor). Al descomponerse \mathbf{R}_1 se origina una mezcla de sustancias radiactivas en cantidades muy pequeñas comparadas con n_1 y que se mantienen casi constantes, en tanto que se consideren intervalos de tiempo relativamente pequeños comparados con la vida media de \mathbf{R}_1 . Entonces las dn_i / dt de (8.8.2) pueden ser consideradas aproximadamente nulas y se verificará

$$k_1 n_1 = k_2 n_2 = k_3 n_3 = \dots = k_{m-1} n_{m-1} \quad (8.8.3)$$

y si recordamos (8.5.6), se obtiene:

$$\frac{n_1}{\tau_1} = \frac{n_2}{\tau_2} = \frac{n_3}{\tau_3} = \dots = \frac{n_{m-1}}{\tau_{m-1}} \quad (8.8.4)$$

en donde vemos que las cantidades de sustancias radiactivas permanecen constantes y son proporcionales a sus períodos de semidesintegración respectivos, salvo la de \mathbf{R}_m , que aumenta continuamente. En rigor, la cantidad de \mathbf{R}_1 disminuye siempre, pero como se encuentra en gran exceso y varía muy lentamente, se puede considerar que permanece constante. En cambio, la de \mathbf{R}_m , que existe en una cantidad mucho menor, experimenta un aumento sensible. De acuerdo con (8.8.2) y (8.8.3), se verifica

$$\frac{dn_m}{dt} = k_{m-1}n_{m-1} = k_1n_1 \quad (8.8.5)$$

Por lo tanto, se puede calcular n_m como si se tratase de la reacción



con fórmulas análogas a (8.2.7) y (8.2.8). En consecuencia, las cantidades de todos los cuerpos de la serie verifican

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = ae^{-k_1t} \\ \dots \\ n_i = \frac{k_1n_1}{k_i} = \frac{k_1ae^{-k_1t}}{k_i} \\ \dots \\ n_m = a(1 - e^{-k_1t}) \end{array} \right\} \quad (8.8.7)$$

Se trata, pues, de un proceso muy lento, cuya velocidad queda determinada por la descomposición de R_1 , que es la reacción más lenta de la serie. La aproximación de suponer constantes las n_i intermedias equivale a suponer que se ha establecido un *régimen estacionario*, en el que cada producto intermedio se descompone a la misma velocidad que se forma, análogamente al mecanismo de Lindemann, estudiado en el §7.6. Esta situación se conoce corrientemente con el nombre de *equilibrio radiactivo*, aunque es evidente que tiene muy poco que ver con un verdadero estado de equilibrio termodinámico.

§ 8.9. Reacciones simultáneas

A veces los reactivos pueden reaccionar de varias formas distintas. En tal caso son posibles varias reacciones simultáneas, cuyo estudio cinético general es complicado. Con frecuencia, una de las reacciones es mucho más rápida que las demás y será la única que se producirá en grado apreciable.

Como ejemplo de la forma en que se estudian los casos en los que las velocidades de las reacciones simultáneas son parecidas, vamos a estudiar el proceso



en el que el reactivo **A** puede llegar a dar dos productos **B** y **C** distintos. Se verificará

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x) \quad (8.9.2)$$

que es de la forma (8.2.4). Por tanto **A** se descompone como si se produjera una reacción única de primer orden, cuya constante de velocidad sea $k_1 + k_2$.

Por otra parte, las velocidades v_1 y v_2 a las que se forman **B** y **C** son

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k_1(a-x) \\ v_2 &= k_2(a-x) \end{aligned} \right\} \quad (8.9.3)$$

luego la relación de concentraciones de **B** y **C** se mantiene continuamente igual a k_1/k_2 . En este hecho se funda un método para investigar si un proceso determinado se desarrolla según un mecanismo del tipo (8.9.1).

§ 8.10. Reacciones en cadena

Se trata de un tipo de reacciones muy interesante desde el punto de vista cinético y muy frecuente en sistemas gaseosos reaccionantes. Por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno se puede representar por una serie de reacciones elementales que tienen lugar *en cadena*, es decir, de forma sucesiva una vez que se produce la primera de ellas:



Algunas de estas reacciones, como la (8.10.2), conducen a una automultiplicación de valencias libres y, por tanto, son reacciones de *ramificación de cadenas*. En cambio, otras, como la (8.10.4), conducen a la destrucción de radicales al extraer las valencias libres asociadas a portadores de cadenas.

En general, el estudio cinético de estas reacciones conduce al planteamiento de una serie de reacciones elementales en cadena, que justifican las observaciones experimentales realizadas para la determinación de la velocidad de reacción global.

Para facilitar su comprensión, expondremos un ejemplo clásico, que es la reacción de síntesis del bromuro de hidrógeno. Cabría pensar que sería bimolecular, como ocurre con el yoduro de hidrógeno, pero los resultados experimentales se apartan por completo de ese tipo de cinética.

Se puede explicar el proceso mediante la siguiente serie de reacciones en cadena:

1) *Apertura de la cadena*, que consiste en la disociación del bromo molecular por choques (disociación térmica):



Esta es la etapa inicial, que precisa un aporte energético para generar los portadores de cadena o radicales libres, que se encargarán de que la reacción pueda progresar.

2) *Propagación de la cadena*, que se debe a las dos reacciones siguientes:



Gracias a estas reacciones, se forman dos moléculas de **HBr** (producto final de la reacción global) a partir de una molécula de **H₂** y otra de **Br₂** y se restituye un átomo de bromo que puede iniciar otro par de reacciones. Este es el mecanismo típico de cadena, que se puede mantener con una cantidad relativamente pequeña de átomos de bromo, ya que éstos no se agotan con el proceso.

3) *Inhibición de la cadena*, que es la reacción inversa de (8.10.6):



Esta reacción se opone al progreso de la reacción global hacia la formación de productos.

4) *Rotura de la cadena*, que consiste en la inversa de (8.10.5) y, por consiguiente, implica también un retroceso en el avance de la reacción al tratarse de la recombinación de átomos de bromo para formar moléculas:



La velocidad de formación del **HBr** se deduce de las reacciones (8.10.6), (8.10.7) y (8.10.8):

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{Br})(\text{H}_2) + k_3(\text{H})(\text{Br}_2) - k'_2(\text{H})(\text{HBr}) \quad (8.10.10)$$

Esta fórmula se puede simplificar sustituyendo (**Br**) y (**H**) por sus expresiones en función de (**H₂**) y (**HBr**). Para ello utilizaremos una vez más las condiciones de *régimen estacionario*, que en este caso imponen la constancia de las concentraciones de los productos intermedios **H** y **Br**:

$$\frac{d(H)}{dt} = k_2(Br)(H_2) - k_3(H)(Br_2) - k'_2(H)(HBr) = 0 \quad (8.10.11)$$

$$\frac{d(Br)}{dt} = 2k_1(Br_2) - k_2(Br)(H_2) + k_3(H)(Br_2) + k'_2(H)(HBr) - 2k'_1(Br)^2 = 0 \quad (8.10.12)$$

De aquí se despejan fácilmente (**Br**) y (**H**):

$$(Br) = \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}(Br_2)} \quad (8.10.13)$$

$$(H) = \frac{k_2 k_1^{1/2} k_1'^{-1/2} (H_2)(Br_2)^{1/2}}{k_3(Br_2) + k'_2(HBr)} \quad (8.10.14)$$

y al sustituir en (8.10.10), obtenemos finalmente

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2k_1^{1/2} k_3 k_1'^{-1/2} k_2 k_2'^{-1} (H_2)(Br_2)^{1/2}}{k_3 k_2'^{-1} + (HBr)(Br_2)^{-1}} \quad (8.10.15)$$

resultado que concuerda muy bien con las observaciones experimentales.

La formación del **HCl** sigue un proceso análogo, con la diferencia de que la reacción de apertura, similar a la (8.10.5), es de tipo fotoquímico (fotodisociación, véase §7.7). En cambio, la formación del **HI** tiene lugar en una etapa única bimolecular:



y es sencillamente de segundo orden, como indicamos al principio. En realidad, en todos los casos son posibles los dos procesos: reacción bimolecular sencilla o mecanismo en cadena. Como vimos en §8.9, si uno de los dos procesos es mucho más rápido que el otro, será aquél el único que tendrá lugar en un grado apreciable. En el caso del yodo, el proceso en cadena es el lento, debido a que la primera de las reacciones de propagación de la cadena tiene una energía de activación bastante elevada. Con el bromo y el cloro ocurre al revés y esto explica los hechos observados.

§ 8.11. Cadenas ramificadas. Reacciones explosivas

En el mecanismo en cadena estudiado en el §8.10, las reacciones de propagación de la cadena (8.10.6) y (8.10.7) regeneran el radical **Br** en la misma cuantía en la que lo consumen. En general no tiene por qué ocurrir siempre así y es interesante investigar cómo se desarrollan las cosas en tal caso.

Consideremos un proceso gaseoso en cadena, en el que podemos simplificar el mecanismo de reacción en cadena de la siguiente forma:



donde vemos que el proceso se inicia por la transformación de un reactivo **R** en un cuerpo intermedio **I**, que reacciona para dar lugar al producto **P**, regenerando un cierto número α de moléculas de **I** (en general ya no será $\alpha = 1$, como sucedía en el par de reacciones (8.10.6) y (8.10.7), sino que α podrá tomar otros valores) y, finalmente, hemos de considerar la reacción de rotura de la cadena, que es la descomposición de **I**.

Supongamos que se establece un régimen estacionario, de forma que la concentración de **I** permanece constante en el tiempo:

$$\frac{d(I)}{dt} = k_1(R) - k_2(R)(I) + \alpha k_2(R)(I) - k_3(I) = 0 \quad (8.11.4)$$

De aquí deducimos

$$(I) = \frac{k_1(R)}{k_2(1-\alpha)(R) + k_3} \quad (8.11.5)$$

que determina la concentración de **I**.

Si, análogamente al caso del **HBr**, es $\alpha = 1$, la concentración de **I** resulta ser proporcional a la de **R**, resultando una constante de proporcionalidad igual a k_1 / k_3 , que refleja la influencia antagonista de las reacciones (8.11.1) y (8.11.3) de formación y descomposición de **I**. Por el contrario, si $\alpha > 1$, la cadena es *ramificada* y puede ocurrir que el denominador de (8.11.5) se haga cero y resulte (**I**) infinitamente grande. Esto nos indica que no es posible un régimen estacionario y que la velocidad de reacción aumenta enormemente y se produce la *explosión*, que no es otra cosa que una reacción extraordinariamente rápida.

Para penetrar algo más en el conocimiento de las reacciones explosivas, vamos a estudiar brevemente la forma en la que se desarrollan (8.11.1) y (8.11.3). La primera de ellas se suele deber a efectos térmicos, fotoquímicos o catalíticos. La segunda se puede producir o bien en el seno de la fase gaseosa o sobre superficies sólidas que puedan encontrarse en el sistema. La descomposición homogénea en la fase gaseosa se intensifica al aumentar la presión, porque se hacen más frecuentes los choques intermoleculares. La descomposición sobre las paredes sólidas, al contrario, es más rápida cuando disminuye la presión, porque se facilita la difusión hacia ellas.

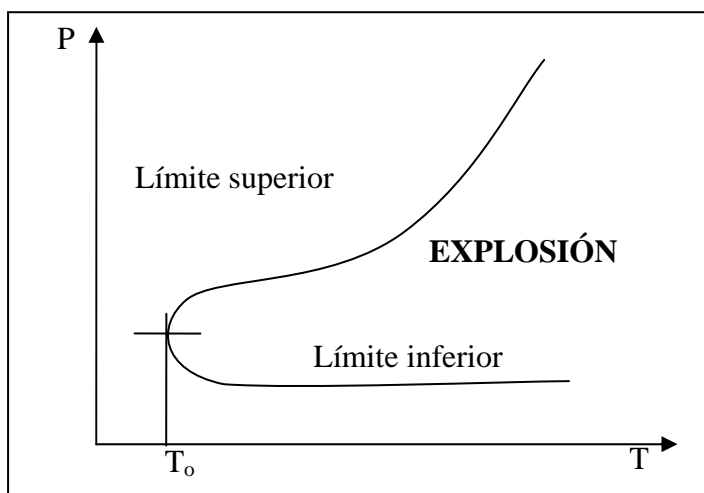


Figura 8.11.1

Todo esto nos indica que, según sean la temperatura y la presión del sistema, se producirá o no la reacción explosiva. En la figura 8.11.1. se representa gráficamente la influencia de la presión y la temperatura. Existe una zona en la que la reacción es explosiva y fuera de ella no lo es. Para temperaturas superiores a T_0 existe un intervalo de presiones en el que la reacción es explosiva. Por debajo del límite inferior y por encima del

superior, la reacción no es explosiva. El límite inferior se debe a la descomposición de **I** sobre las paredes y el límite superior se debe a la descomposición homogénea. El límite inferior es prácticamente independiente de la temperatura y varía con la naturaleza y la forma de las superficies sólidas existentes. En cambio, el límite superior varía fuertemente con la temperatura, porque la velocidad de las reacciones de apertura y propagación de la cadena aumenta más rápidamente con la temperatura que la de rotura, cuya energía de activación es mucho menor.

A muy altas presiones puede aparecer un tercer límite en algunos sistemas gaseosos, como por ejemplo en las mezclas hidrógeno-oxígeno. Las explosiones en mezclas inflamables por compresión adiabática pueden explicarse por la existencia de este límite.

Frecuentemente se utiliza en la práctica el efecto de rotura de las cadenas sobre superficies sólidas. El ejemplo más clásico es la *lámpara Davy* o de seguridad, en la que se recurre a una tela metálica muy fina. También se pueden crear grandes superficies mediante la introducción de partículas sólidas: a este fenómeno se debe el corte de explosiones con barreras de polvo inerte. Ciertos aditivos antidetonantes de las gasolinas (hoy en día sustituidos por compuestos menos contaminantes) que se empleaban en motores de explosión debían su acción a la formación de finos polvos metálicos en el momento de la combustión. En todos los casos es también importante el enfriamiento producido por las superficies sólidas.

§ 8.12. Explosiones térmicas

La autoaceleración de la velocidad de reacción hasta la explosión puede también tener lugar como consecuencia de una liberación de calor. En los sistemas reactantes potencialmente explosivos, con diagramas **T, p** análogos al de la figura 8.11.1, puede alcanzarse en algunas ocasiones una temperatura tal que por encima de ella desaparece el segundo límite. Esto puede explicarse mediante el siguiente mecanismo: si la reacción es suficientemente exotérmica y tiene lugar en un recinto o recipiente cerrado, el calor de reacción no se transmite lo suficientemente rápido al ambiente como para mantener el sistema a temperatura constante. Como consecuencia se produce un calentamiento del sistema, con el subsiguiente aumento de la velocidad de reacción, lo que se traduce en una producción más rápida de calor. Se desencadena así un proceso acumulativo no estacionario de carácter explosivo. Dicho fenómeno se conoce como *explosión térmica*.

Este fenómeno es fácil de estudiar gráficamente. La figura 8.12.1 muestra la liberación de calor debida a la reacción química (curva **I**) y el calor desprendido al ambiente (curva **II**) por unidad de tiempo y como una función de la temperatura del sistema. La primera curva es una exponencial que crece rápidamente según se incrementa la temperatura (es proporcional a una exponencial de Arrhenius $e^{\frac{E}{RT}}$. La segunda curva

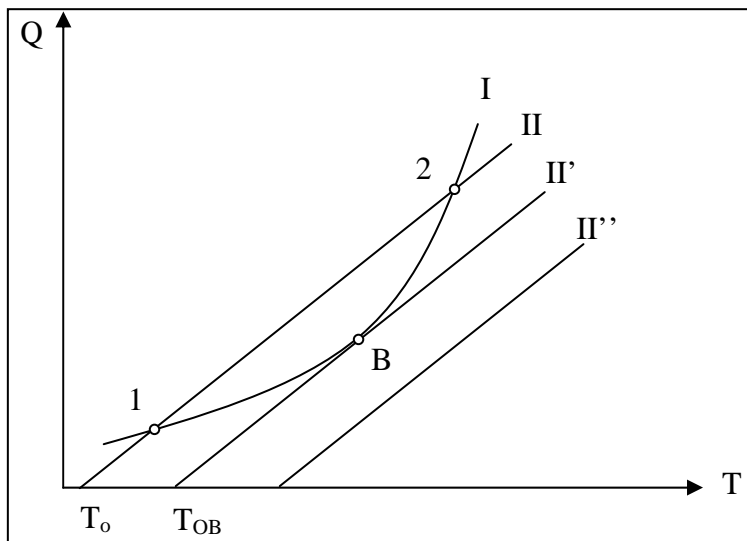


Figura 8.12.1

puede representarse en una primera aproximación mediante un línea recta; incluso teniendo en cuenta la emisión de calor por radiación (proporcional a la diferencia en la cuarta potencia entre la temperatura del sistema, **T**, y la temperatura ambiente, **T₀**), la curva de emisión de calor tiene una curvatura considerablemente menor que la curva de liberación de calor.

Dependiendo de la temperatura ambiente **T₀**, la cual coincide con la temperatura inicial del sistema, pueden presentarse tres situaciones típicas. Si **T₀** es relativamente baja, la curva **II**, representativa de la cesión de calor al ambiente, interseca a la curva **I** en dos puntos, **1** y **2**. El punto **1** corresponde al equilibrio estable en el cual la reacción tiene lugar en régimen permanente (por ejemplo en forma de llama si se trata de una reacción de combustión). De hecho, si la temperatura se mueve por debajo del punto **1**, la cantidad de calor liberada (**I**) excede a la cantidad de calor eliminada (**II**). Por ello, el sistema es calentado de nuevo y vuelve al estado de equilibrio **1**. Si la temperatura supera el punto **1**, el calor perdido excede al calor liberado y el sistema retorna al punto **1**.

Un razonamiento análogo para el punto **2** conduce a un progresivo aumento de las desviaciones del equilibrio, debido al exceso de liberación de calor sobre eliminación, cuando la temperatura aumenta a partir de **2**, o al contrario (el exceso de emisión de calor sobre liberación de calor) cuando la temperatura desciende a partir de **2**. En el primer caso tendrá lugar un calentamiento creciente del sistema y en el segundo caso se producirá un enfriamiento del mismo hasta volver al estado estable **1**.

Si aumenta la temperatura inicial T_0 , la curva de liberación de calor (curva **II**) se desplaza a temperaturas más elevadas, es decir, hacia la parte derecha de la curva **II** de la figura 8.12.1. Para una temperatura inicial T_{OB} la correspondiente curva **II'** será tangente a la curva **I** en el punto **B**. Dicho punto corresponde a las *condiciones críticas de ignición*. Cuando la temperatura sobrepasa el punto **B**, es imposible un régimen permanente y la reacción se convierte en explosiva.

Para valores mayores de la temperatura inicial, la curva **II'** se desplaza hacia **II''** y permanece siempre por debajo de la curva **I**, por lo que el calor liberado excede en todo momento al calor perdido, acelerándose la reacción hasta alcanzar la explosión.

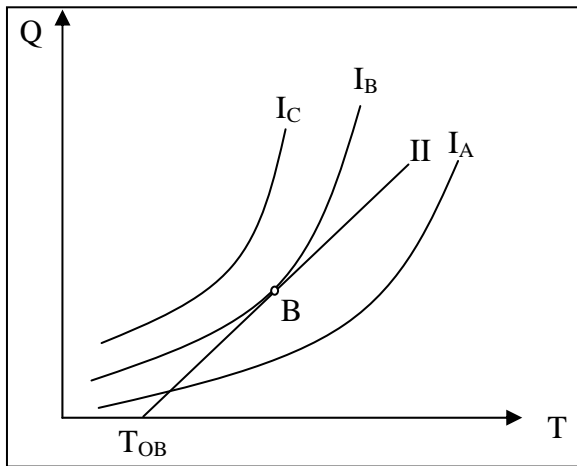


Figura 8.12.2

Otras condiciones que pueden modificar el comportamiento explosivo del sistema son la concentración de los reactivos o la conductividad calorífica. En el primer caso (figura 8.12.2), para una misma temperatura inicial, un aumento en la concentración de los reactivos modifica la curva **I** de liberación de calor desde la posición **I_A** (sin explosión térmica) hasta **I_C** (condiciones de explosión térmica), pasando por las condiciones críticas de explosión en **I_B**.

Por otra parte, manteniendo constante la concentración de reactivos, si disminuye el coeficiente de conductividad calorífica (figura 8.12.3), cambiará la pendiente de la recta **II**, pudiendo pasar de condiciones subcríticas (recta **II₁**) a supercríticas (recta **II₂**).

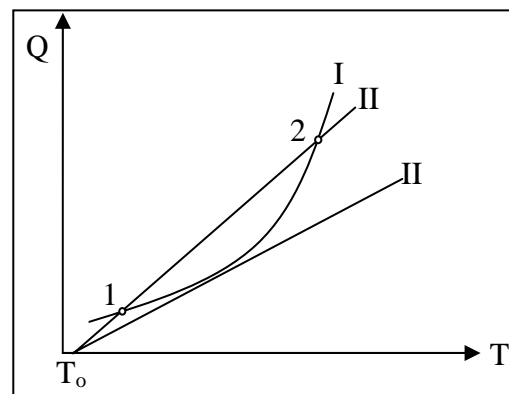


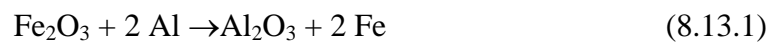
Figura 8.12.3

Esta teoría clásica propuesta por Semenov está basada en la suposición de una distribución uniforme de temperatura a través de los reactivos. Posteriormente fue formulada por Frank-Kamenetskii considerando una conductividad térmica relativamente baja en un recipiente con paredes altamente conductoras. El modelo propuesto por Thomas, que aplica la teoría de Frank-Kamenetskii con más generalidad, considera que la temperatura no es homogénea y tiene en cuenta los intercambios de calor debidos a la conducción y al intercambio térmico a través de las paredes.

§ 8.13. Reacciones exotérmicas, explosiones térmicas y reacciones fuera de control en fases condensadas

La combustión implica la liberación de energía por reacción química. Es un típico proceso exotérmico automantenido. Existen también procesos físicos, como aquellos que implican transporte de materia y energía. La conducción de calor, la difusión de especies químicas y el flujo de un volumen de gas llevan a la liberación de energía química en una reacción exotérmica.

En algunos casos las explosiones están relacionadas con la emisión de gases. Sin embargo, existen reacciones altamente exotérmicas y reacciones químicas relativamente rápidas que no producen gases. Por ejemplo, el proceso aluminotérmico:



produce aproximadamente 4000 kJ kg^{-1} , pero no se producen los efectos mecánicos propios de una reacción de explosión.

Algunas reacciones exotérmicas pueden iniciar un proceso de autocalentamiento que puede evolucionar hasta un fuego. Este es el caso del azufre pirítico en los carbones:



El mecanismo es equivalente para algunas materias combustibles sometidas a elevadas temperaturas. Un proceso de autocalentamiento puede originarse como consecuencia de una reacción de oxidación del producto. Dicha oxidación liberará una cierta cantidad de calor por unidad de tiempo y masa. Si el calor no se transmite enteramente al ambiente circundante, se producirá una elevación en la temperatura del producto. El resultado final será una autoignición.

Los productos sólidos pueden descomponerse a temperaturas elevadas incluso en ausencia de oxígeno. Las transformaciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Una descomposición exotérmica puede provocar un proceso de autocalentamiento y, si el calor no es evacuado con suficiente rapidez, puede desembocar en una explosión. Por otra parte, la descomposición puede liberar gases que pueden provocar un incremento de la presión en recintos cerrados. Además del riesgo debido a la presión, si los gases procedentes de la descomposición son inflamables, existirá también un riesgo de explosión.

Las reacciones en sólidos dan lugar a los mismos fenómenos básicos que se observan en los gases y vapores de líquidos inflamables, es decir, a explosiones, en las cuales la reacción puede considerarse esencialmente uniforme en todo el volumen, y las ondas de combustión que se propagan, bien detonaciones o deflagraciones, viajan a través del material con una velocidad uniforme. Las formas de combustión deflagrantes son la base de los propulsores sólidos empleados en los cohetes y las de detonación se emplean industrialmente en explosivos de alta potencia.

Las conductividades térmicas son mayores en los sólidos que en los gases, mientras que las difusividades son mucho menores, por tanto la difusión no es importante hasta que se produce la fusión. Los mecanismos implicados en la transferencia de calor predominan sobre los mecanismos que dependen del movimiento de los centros activos a través de la estructura sólida. Esto significa que el tratamiento de las explosiones térmicas puede ser aplicado directamente a las reacciones en sólidos.

Las explosiones térmicas y las reacciones incontroladas en recipientes, reactores o pilas, comienzan como una reacción uniforme. En todos los casos se produce el mismo modelo de acumulación de calor y aceleración de la reacción. Para una determinada temperatura en el sistema, la cual depende del tamaño de la masa reactiva, las variaciones de temperatura y velocidad de reacción pueden dar lugar a una reacción de propagación. Si los gases se someten a una presión elevada, se generarán efectos explosivos, cuya intensidad se podrá determinar por la velocidad de liberación.

Normalmente una reacción es acelerada por uno o ambos de los fenómenos químicos siguientes:

- a) Reacciones autocatalíticas, en las cuales los productos de combustión aceleran la reacción inicial que los produce. Dicha aceleración química es a menudo más importante que el efecto de autocalentamiento.
- b) Efecto de la concentración crítica, bajo dos formas. En ambas, la reacción inicial genera productos reactivos. En un caso, los productos reactivos se ven sometidos a una descomposición exotérmica repentina, donde la velocidad de reacción depende básicamente de la temperatura. En el otro caso, y con la misma dependencia, los productos propagan la reacción a la parte restante de los compuestos iniciales sin reaccionar. En ambas situaciones, los productos reactivos pueden acumularse en la masa global, hasta que un ligero incremento en la temperatura genera un gran impulso en la reacción y una rápida liberación de enormes cantidades de calor y productos gaseosos. Normalmente se produce una explosión desastrosa.

Las reacciones fuera de control, normalmente relacionadas con procesos de nitración, nitrogenación y polimerización, difieren de las explosiones de gases y de sólidos en suspensión en el aire en varios puntos. En primer lugar, la densidad del material es mucho mayor en un sistema en fase condensada y el calor disponible en la masa reactiva es mayor que en los sistemas gaseosos. En segundo lugar, las presiones son mayores debido a que la reacción a mayores temperaturas genera elevadas cantidades de productos gaseosos en un espacio limitado. En tercer lugar, la masa reactiva forma burbujas expandiendo la fase condensada. En algunos casos dicha expansión puede producir la ruptura del recipiente. Hay también muchas situaciones de accidentes, en las cuales se ha producido una explosión debido a una combustión seguida del derrame de un líquido inflamable, un gas o un polvo. Cuando estos productos se mezclan con aire y además hay una fuente de ignición presente, se pueden generar fuegos y explosiones secundarias de consecuencias devastadoras.

Pueden observarse dos formas de comportamiento explosivo. Cuando un recipiente que contiene una sustancia con una presión de vapor elevada se rompe debido a un fuego externo o a una reacción incontrolada, el contenido se evapora muy rápidamente. Como consecuencia del gran aumento de volumen se suelen producir ondas de choque intensas, provocando frecuentemente que salgan despedidos trozos del recipiente. Este tipo de explosión se conoce como BLEVE (*Explosión de vapor por expansión de un líquido en ebullición*). Adicionalmente, si la sustancia es un combustible y se produce su ignición inmediatamente, se puede generar una gran bola de fuego.

La otra forma de reacción rápida por combustión se produce fuera del recipiente cuando tiene lugar un gran derrame y no se produce la ignición inmediatamente. Debido a esto, el combustible puede dispersarse y mezclarse con el aire dando lugar a un gran volumen de mezcla dentro del rango combustible. En este caso pueden suceder tres cosas: a) El derrame no encuentra fuente de ignición alguna y se disipa inofensivamente. b) La mezcla puede encenderse y arder simplemente c) La mezcla puede encenderse, arder y generar una onda de presión dañina. En este caso, el accidente se denomina *explosión en nube de vapor sin confinamiento*.

CAPITULO 9

CATÁLISIS

§ 9.1. Conceptos fundamentales

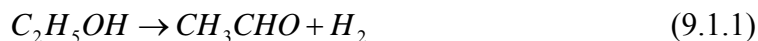
Podemos enunciar la siguiente definición general: *Catalizador es una sustancia que tiene la propiedad de aumentar la velocidad de una reacción, sin experimentar él mismo ninguna alteración química.*

Todo catalizador goza de las siguientes propiedades:

- 1) Corrientemente basta con una pequeña cantidad de catalizador para conseguir un aumento notable de la velocidad de reacción.
- 2) El catalizador no se consume ni se altera químicamente por causa de la reacción.
- 3) El catalizador no modifica el equilibrio o, en otras palabras, no produce variación en las constantes de equilibrio. Esto es evidente, porque como no experimenta transformación ninguna por causa de la reacción, su contribución a ΔG° es nula y, según (8.6.6) de Termodinámica Química II, el equilibrio permanece inalterado.
- 4) La acción catalítica puede ser muy selectiva, de forma que afecte exclusivamente a una reacción o a un solo tipo de reacción. Esta cualidad es muy interesante, ya que si es posible más de una reacción, mediante la elección de un catalizador adecuado se puede acelerar fuertemente sólo una de ellas, que será la única que se realizará en un grado apreciable.

Un ejemplo utilizado con mucha frecuencia es la descomposición del etanol:

Utilizando cobre como catalizador, la reacción que se produce es:



Utilizando alúmina:



ó



Siguiendo con este mismo ejemplo podemos comprobar otra forma de selectividad en el uso de catalizadores. El eter dietílico obtenido en (9.1.3) se descompone de forma espontánea en metano y etileno; sin embargo, utilizando I_2 como catalizador se produce la formación de metano y etano con una velocidad 10.000 veces superior a la de la anterior.

Se pueden distinguir dos tipos de catálisis según que el catalizador esté disuelto en un sistema homogéneo o se encuentre en una fase diferenciada. Así pues se habla de *catálisis homogénea* o *heterogénea*.

§ 9.2. Mecanismo básico de la catálisis

La acción del catalizador consiste esencialmente en ofrecer a la reacción un camino de baja energía de activación, por el cual, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, el proceso es mucho más rápido que en la ausencia de catalizador (figura 9.2.1).

El mecanismo básico para una reacción elemental es muy sencillo. Representemos por **S** el conjunto de reactivos (llamado *sustrato*). La reacción catalítica elemental constará de dos pasos. En el primero, el sustrato y el catalizador formarán el complejo activado

SK[‡] :

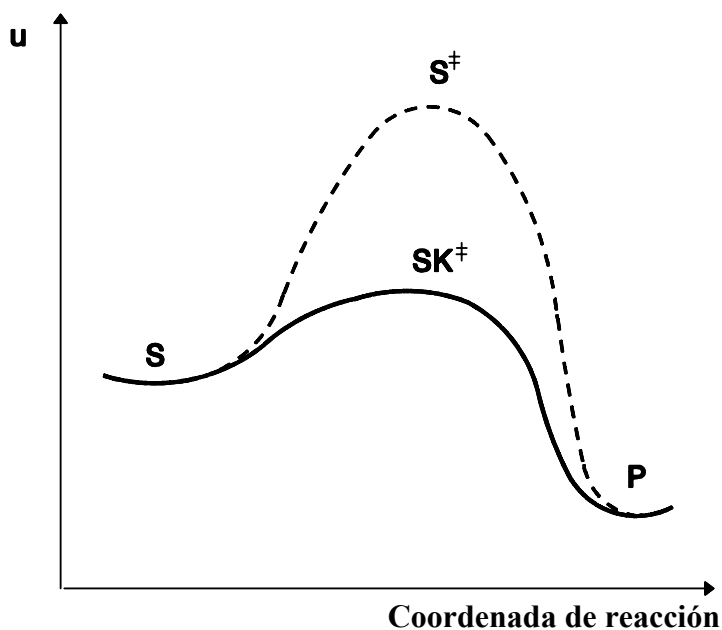
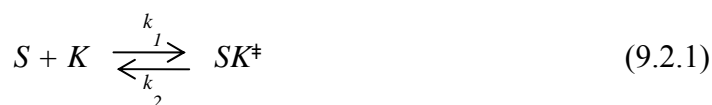


Figura 9.2.1



En el segundo, el complejo activado se descompondrá dando lugar a los productos **P** y restituyendo el catalizador



La reacción no catalítica, por el contrario, daría lugar a un complejo activado S^\ddagger , de mayor energía que SK^\ddagger .

Como nos encontramos ante una situación de reacciones simultáneas, la reacción no catalítica también se producirá, en rigor, a la vez que la catalítica. Lo que ocurre es que el proceso resultante queda determinado prácticamente por la catalítica, que es la más rápida con gran diferencia. A esto se debe que no sea necesario considerar catalizadores negativos, que ofrezcan un camino de mayor energía de activación que la reacción ordinaria; en este caso, el proceso quedaría determinado por esta última, de modo que el efecto del catalizador sería inapreciable.

Se conocen, eso sí, sustancias llamadas *inhibidores*, que disminuyen la velocidad de reacción en vez de aumentarla. Su mecanismo de actuación es radicalmente diferente que el de los catalizadores, ya que han de actuar directamente sobre la reacción, por ejemplo, provocando la rotura de reacciones en cadena, neutralizando y haciendo desaparecer los radicales libres del proceso. Este es el caso de los óxidos de cobalto y níquel que inhiben la oxidación del hidrógeno y del metano al consumir átomos activos.

La selectividad de los catalizadores, a veces tan específica, se debe precisamente a la formación del complejo activado SK^\ddagger , que está condicionada por la composición y estructura del sustrato y el catalizador.

§ 9.3. Catálisis homogénea

Se puede presentar en sistemas gaseosos o líquidos, con mucha más frecuencia en los últimos. En realidad, la mayoría de las reacciones en fase líquida están catalizadas de una u otra forma, sobre todo si se trata de disoluciones iónicas.

La catálisis homogénea obedece al mecanismo básico representado por (9.2.1) y (9.2.2). Para simplificar la formulación, supondremos la reacción de transformación de un sustrato único **S** en un producto **P**. Como la cantidad de sustancia del complejo SK^\ddagger es muy pequeña, se puede considerar constante y aplicar la condición de existencia de un *régimen estacionario*:

$$\frac{d(SK^\ddagger)}{dt} = k_1(S)(K) - (k'_1 + k_2)(SK^\ddagger) \quad , \quad (9.3.1)$$

de donde se deduce

$$(SK^\ddagger) = \frac{k_1(S)(K)}{k'_1 + k_2} \quad (9.3.2)$$

y entonces

$$\frac{d(P)}{dt} = k_2 (SK^\ddagger) = \frac{k_1 k_2}{k'_1 + k_2} (K)(S) = k_h (K)(S) \quad . \quad (9.3.3)$$

La velocidad de reacción resulta, pues, proporcional a las cantidades de sustancia de catalizador (invariable) y del sustrato **S**. El coeficiente k_h se denomina *coeficiente catalítico* de **K**. Evidentemente, al multiplicar la concentración del catalizador por el coeficiente catalítico se obtiene la constante de velocidad de la reacción catalítica de primer orden



Hay reacciones que son catalizadas por uno de sus productos. Este fenómeno se denomina *autocatálisis*. Por ejemplo, si la reacción **S** → **P** es catalizada por el producto **P**, se verificará

$$-\frac{d(S)}{dt} = k(S)(P) \quad (9.3.5)$$

y su velocidad irá aumentando al avanzar la reacción. Es evidente que, para que se inicie la reacción deberá existir una cantidad inicial de **P**, aunque sea muy pequeña. Esto puede lograrse, por ejemplo, porque exista otro mecanismo más lento, no catalítico, que sea el que prevalezca inicialmente.

§ 9.4. Catálisis ácido-base

Es el tipo de catálisis homogénea que se produce más frecuentemente en disoluciones acuosas. Se debe a que los iones H^+ y OH^- suelen actuar como catalizadores en muchas reacciones. Por aplicación de lo expuesto en el § 9.3, podemos afirmar que la constante de velocidad de una reacción así catalizada se podrá expresar de la forma

$$k_r = k_0 + k_{H^+}(H^+) + k_{OH^-}(OH^-) \quad , \quad (9.4.1)$$

en donde k_0 es la constante de velocidad de la reacción no catalítica y k_{H^+} y k_{OH^-} son las constantes catalíticas respectivas del H^+ y el OH^- .

Recordando el § 12.5 de Termodinámica Química II, al aplicar (12.5.4) a (9.4.1) se obtiene

$$k_r = k_0 + k_{H^+} (H^+) + k_w k_{OH^-} / (H^+) . \quad (9.4.2)$$

El **pH** de la disolución determina el predominio de uno u otro término del segundo miembro de (9.4.2). Si es bajo, resulta corrientemente $k_r \approx k_{H^+}(H^+)$. Si es elevado, por el contrario, suelen resultar despreciables los dos primeros términos, con lo que $k_r \approx k_w k_{OH^-} / (H^+)$.

Existe un fenómeno interesante, relacionado íntimamente con la catálisis ácido-base. Consideremos una reacción en disolución, que es catalizada por los iones H^+ procedentes de la ionización de un ácido débil. Si se agregan otros electrolitos, cambia la fuerza iónica, con la alteración consiguiente en los coeficientes de actividad. Por aplicación de (12.5.8), vemos que la concentración de H^+ variará también y, de acuerdo con (9.4.1), la constante de velocidad se alterará de tal modo que añadiendo la sal del ácido que cataliza debe disminuir la cantidad de sustancia de los iones H^+ . Sin embargo, el efecto catalítico aumenta. Este fenómeno se llama *efecto cinético salino secundario*.

La catálisis ácido-base se debe al intercambio de protones entre el catalizador y los productos y reactivos. Por esta razón, puede actuar como catalizador un ácido o base cualquiera en el sentido general de Brønsted y Lowry. Entonces se habla de *catálisis general ácido-base*. En oposición a ella, si la reacción es catalizada exclusivamente por iones hidronio u oxhidrilo se dice que tiene lugar *catálisis específica ácido-base*.

§ 9.5. Catálisis heterogénea

El caso más importante es la catálisis de reacciones gaseosas por sólidos: la llamada también *catálisis de contacto*. Se trata de un fenómeno muy frecuente y del que se hace mucho uso en la industria química.

La reacción química tiene lugar sobre la superficie del sólido. Por ello interesa que éste se presente de una forma que ofrezca una gran área específica, tal como gránulos porosos. El mecanismo según el cual se desarrolla esta catálisis es el siguiente: Los gases reaccionantes son adsorbidos químicamente sobre la superficie del catalizador, que entra así a formar parte del complejo activado; éste se descompone a continuación y da origen a los productos finales. Este camino tiene una energía de activación menor que la reacción homogénea y por ello es el predominante.

En el proceso de la reacción se han de distinguir evidentemente las cinco etapas

siguientes:

- 1) Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador.
- 2) Adsorción de los reactivos sobre el catalizador.
- 3) Reacción química propiamente dicha en la superficie.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Difusión de los productos hacia la fase gaseosa.

Muy frecuentemente, la etapa **3** es la más lenta y, por tanto, la que determina la cinética de todo el proceso. La difusión **1** y **5** es bastante más rápida por lo general, y se establece el equilibrio de adsorción según **2** y **4**, porque sus energías de activación respectivas suelen ser bastante inferiores a la de la reacción **3**. Entonces, la forma de proceder es formular el equilibrio de adsorción mediante la isoterma de Langmuir y aplicar los resultados obtenidos a la determinación de la velocidad de la reacción **3**.

En la fig. 9.5.1 se representa el esquema energético de una reacción catalítica heterogénea, comparado con el de la no catalítica, de una forma semejante a la fig. 9.2.1.

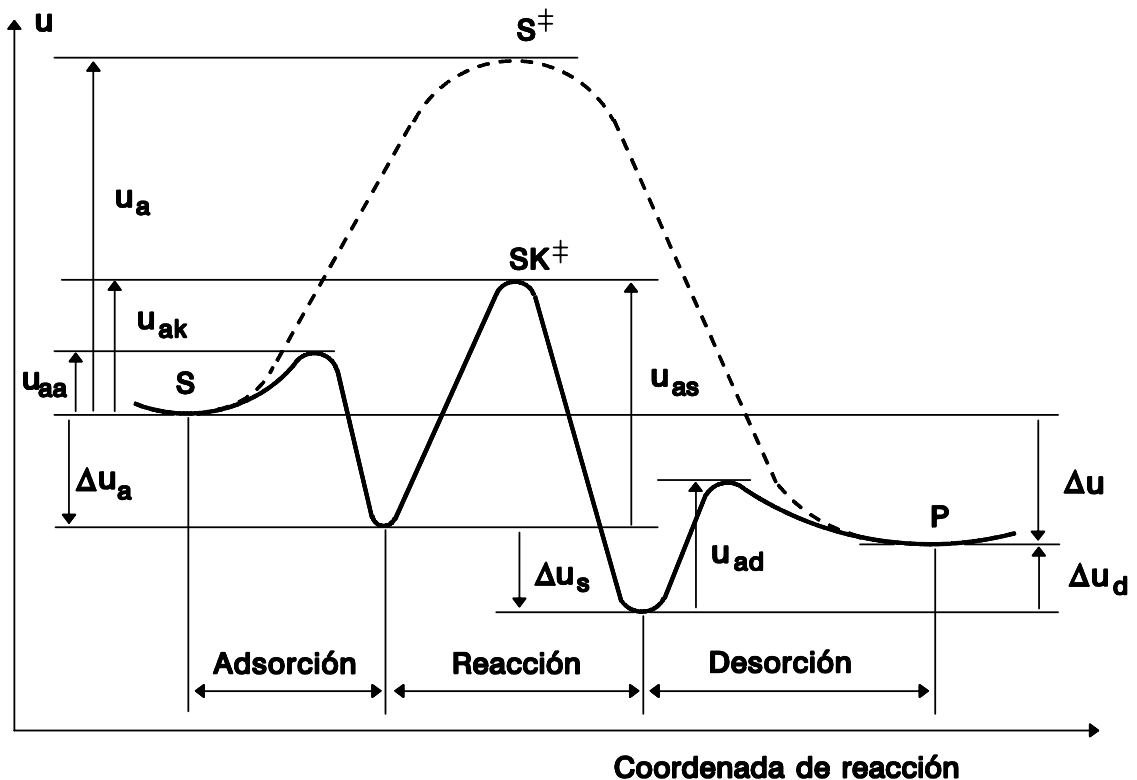


Figura 9.5.1

Los procesos de adsorción y desorción tienen unas energías de activación u_{aa} y u_{ad} .

Son procesos químicos, que seguirán la ecuación de Arrhenius. La reacción superficial tiene una energía de activación u_{as} , que suele ser muy superior a u_{aa} y u_{ad} , lo que explica que sea usualmente esta fase la que determine la cinética global del proceso. En la figura se aprecia cómo la energía de activación u_a de la reacción homogénea no catalítica es sensiblemente superior a la u_{ak} resultante de la catalítica. También se han representado los saltos energéticos que corresponden a los calores de los diversos procesos, comprobando que el proceso de desorción es endotérmico mientras que los demás son exotérmicos. Evidentemente, de acuerdo con la ley de Hess, la Δu global es la misma para la reacción catalítica y la no catalítica. Además se verifica

$$\Delta u = \Delta u_a + \Delta u_s + \Delta u_d \quad , \quad (9.5.1)$$

que relaciona el calor de reacción global con los calores Δu_a y Δu_d de adsorción y desorción y el Δu_s de la reacción superficial. En la figura 9.5.1 se aprecia que Δu_a y Δu_s son negativas y Δu_d es positiva.

§ 9.6. Catalizadores sólidos

El proceso de catálisis implica una adsorción transitoria en forma de quimisorción con formación de enlace químico entre el reactivo y la superficie del catalizador y una posterior desorción de productos.

La idea de este proceso ha permitido desarrollar varias teorías:

- La teoría geométrica que enfatiza la importancia de la configuración geométrica de los átomos activos en la superficie catalítica.
- La teoría electrónica que establece que la quimisorción está relacionada con las propiedades electrónicas del catalizador mediante el uso de la teoría de bandas y de aplicación en metales y semiconductores.
- La teoría de aproximación química que establece la formación de un complejo químico intermedio.

Teniendo en cuenta el comportamiento químico, las dos últimas teorías nos permiten clasificar los catalizadores sólidos en dos grandes grupos:

- 1) Conductores o semiconductores. Su característica esencial es la existencia de electrones de conducción, que pueden ser intercambiados con el sustrato. Gracias a este hecho, suelen catalizar las reacciones de oxidación-reducción, facilitando el intercambio electrónico entre reactivos a través del catalizador. Conviene notar que participará en la reacción el conjunto de los electrones de conducción; por tanto, una perturbación superficial puede afectar a todo el catalizador.

Suelen ser metales de transición tales como Pt, Ni, Fe, Pd, ..., o aleaciones formadas con ellos, y ciertos óxidos semiconductores, como el ZnO, Cr₂O₃, NiO, ... Catalizan reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, oxidación y polimerización. Quimisorben enérgicamente gases como H₂, CO, O₂,...

- 2) Aislantes.- Suelen ser óxidos cristalinos o amorfos (geles) sin electrones de conducción, como SiO₂ o Al₂O₃. Su acción catalítica es del tipo ácido-base y obra sobre los mismos procesos que la catálisis ácido-base homogénea, tales como isomerización, hidratación y deshidratación, craqueo, alquilación,...

Las perturbaciones electrónicas superficiales permanecen localizadas, por lo que es razonable suponer que la quimisorción y la catálisis se producen sobre los *centros activos*, que son ciertos accidentes superficiales, como vértices y aristas de los granos cristalinos.

Ambos tipos de catalizadores suelen ser muy sensibles a la acción de ciertas sustancias. Algunas mejoran su efecto catalítico y se denominan *promotores*. Otras tienen el efecto contrario y se llaman *venenos*. En muchos procesos químicos suelen ser suficientes cantidades muy pequeñas de veneno para inutilizar totalmente un catalizador, de acuerdo con el hecho de la existencia de los centros activos.

Con independencia del comportamiento químico de los catalizadores, hay que considerar otros factores de naturaleza física que son de gran importancia para su uso. Estos factores se pueden asociar al área superficial, que debe ser la mayor posible, estabilidad ante variaciones bruscas de temperatura o fluctuaciones del proceso y propiedades mecánicas apropiadas a efectos de compresión o tracción, etc.

Para poder conjugar la fragilidad del catalizador con las condiciones agresivas que puede sufrir, la práctica habitual es extender el catalizador o *fase activa*, mediante precipitación o impregnación, sobre una base más consistente denominada *soporte*.

Resulta corriente utilizar promotores que actúan sobre la actividad, selectividad o estabilidad de la fase activa mediante efecto textural, actuando de forma física como estabilizador de la fase activa en forma microcristalina, o mediante efecto químico de forma estructural, reduciendo la energía de activación de la reacción catalítica.

A continuación vamos a discutir brevemente la cinética de algunos casos sencillos de catálisis heterogénea.

§ 9.7. Cinética de un reactivo sobre una superficie sólida

Es el tipo de reacción superficial más sencilla. Se presenta en las reacciones de descomposición de un gas, tales que los productos se desorben rápidamente, de forma que la única sustancia adsorbida es el gas reactivo.

La velocidad de la reacción superficial se puede suponer proporcional a la fracción θ de superficie cubierta. Si medimos la velocidad mediante el descenso de la presión p del reactivo, se verificará

$$-\frac{dp}{dt} = k_s \theta \quad (9.7.1)$$

Y si aplicamos la isoterma de Langmuir (5.5.2), obtenemos

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k_s k_a p}{k_d + k_a p} \quad (9.7.2)$$

que es una ecuación cinética relativamente complicada, ya que no se ajusta al tipo simple (7.2.1).

Existen, sin embargo, dos casos extremos de cinética simple que es interesante considerar:

1) Cuando el gas reactivo es *adsorbido débilmente*, o la presión parcial del reactivo es suficientemente pequeña, es válida la expresión aproximada (5.5.4) y entonces (9.7.1) se convierte en

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k_s k_a}{k_d} p \quad (9.7.3)$$

En este caso, pues, el proceso es de *primer orden*.

2) Cuando el gas reactivo es *adsorbido fuertemente*, puede suponerse $\theta = 1$ y resulta

$$-\frac{dp}{dt} = k_s \quad (9.7.4)$$

La velocidad de reacción es prácticamente independiente de la presión y la reacción es de *orden cero*. Esta clase de reacciones no se presenta nunca en procesos homogéneos y es característica de ciertos procesos catalíticos.

Entre estos dos casos extremos se pueden dar otros intermedios que pueden ser representados aproximadamente por ecuaciones cinéticas del tipo

$$-\frac{dp}{dt} = Kp^\alpha \quad (9.7.5)$$

En donde α es un número comprendido entre **0** y **1**. Estos procesos se pueden estudiar, naturalmente, con mejor aproximación mediante (9.7.2).

§ 9.8. Cinética de dos reactivos sobre una superficie sólida

Consideremos una reacción del tipo **A+B → Productos**, que se desarrolla en condiciones análogas a la que acabamos de estudiar, con la única diferencia de que ahora son dos, en vez de uno, los reactivos. La cuestión se complica algo y es preciso empezar por extender la isoterma de Langmuir al caso en que sean dos los gases que se adsorben.

Análogamente a (5.5.1), supondremos que la velocidad de desorción de cada gas es proporcional a la fracción de superficie cubierta por él y que la de adsorción lo es a la fracción de superficie libre y a la presión parcial del gas. Las condiciones de equilibrio serán, pues,

$$\left. \begin{aligned} k_{dA}\theta_A &= k_{aA}(1-\theta_A-\theta_B)p_A \\ k_{dB}\theta_B &= k_{aB}(1-\theta_A-\theta_B)p_B \end{aligned} \right\} \quad (9.8.1)$$

y de aquí, por cociente,

$$\frac{k_{dA}\theta_A}{k_{dB}\theta_B} = \frac{k_{aA}p_A}{k_{aB}p_B} \quad (9.8.2)$$

Al eliminar θ_B entre (9.8.2) y la primera de (9.8.1.), obtenemos

$$\theta_A = \frac{k_{aA} p_A}{k_{dA} + k_{aA} p_A + \frac{k_{dA} k_{aB}}{k_{dB}} p_B} \quad (9.8.3)$$

o también, haciendo

$$\left. \begin{aligned} b_A &= k_{aA}/k_{dA} \\ b_B &= k_{aB}/k_{dB} \end{aligned} \right\} \quad (9.8.4)$$

(9.8.3) toma la forma más simple

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (9.8.5)$$

Análogamente se obtiene

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (9.8.6)$$

Las ecuaciones (9.8.5) y (9.8.6) sustituyen a (5.5.2) en el caso de dos gases adsorbidos.

La velocidad de la reacción superficial se supondrá proporcional a θ_A y θ_B :

$$-\frac{dp_i}{dt} = k_i \theta_A \theta_B \quad (9.8.7)$$

en donde p_i representa la presión parcial de uno de los reactivos. Se pueden presentar los tres casos principales siguientes:

- 1) Ambos reactivos son débilmente adsorbidos.- Entonces $b_A p_A$ y $b_B p_B$ son muy pequeños y el denominador de (9.8.5) y (9.8.6) es prácticamente igual a la unidad, luego (9.8.7) toma la forma

$$-\frac{dp_i}{dt} = k_i b_A b_B p_A p_B \quad (9.8.8)$$

y la reacción es de segundo orden.

- 2) **A** es poco adsorbido y **B** mucho.- Ahora será $b_A p_A \ll b_B p_B \gg 1$ con lo que aproximadamente $\theta_B = 1$ y se tendrá

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{b_B p_B} \quad (9.8.9)$$

Al aplicar a (9.8.7), obtenemos

$$-\frac{dp_i}{dt} = \frac{k_i b_A p_A}{b_B p_B} \quad (9.8.10)$$

Este resultado nos indica que la adsorción de **B** dificulta de tal modo la de **A**, que la reacción se frena al aumentar la presión parcial de **B**.

- 3) **A** es poco adsorbido y **B** moderadamente.- Entonces $b_A p_A \ll 1 + b_B p_B$, luego (9.8.7) se convierte en

$$-\frac{dp_i}{dt} = \frac{k_i b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_B p_B)^2} \quad (9.8.11)$$

Si mantenemos p_B constante, la reacción resulta ser de primer orden. En cambio, si es p_A la que se mantiene constante, la velocidad de reacción es máxima cuando $p_B = 1/b_B$. Se puede afirmar que, cuando la presión parcial de **B** pasa de un cierto valor, la velocidad de reacción disminuye en vez de aumentar, debido a que dificulta la adsorción de **A**.

§ 9.9. Influencia de la adsorción de los productos

Supongamos ahora que uno de los productos es adsorbido apreciablemente. Para simplificar no consideraremos más que un reactivo, de forma que la reacción tendrá la forma $A \rightarrow B + \dots$

Por aplicación de (9.8.5) a (9.7.1), obtenemos

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k_s b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (9.9.1)$$

en donde vemos que todo aumento de p_B retarda el progreso de la reacción. Este efecto es más marcado cuando **A** es débilmente adsorbido y **B** lo es fuertemente; en tal caso es $b_A p_A \ll 1 \ll b_B p_B$ y (9.9.1) se convierte en

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k_s b_A p_A}{b_B p_B} \quad (9.9.2)$$

y la velocidad de reacción resulta ser inversamente proporcional a p_B .

CAPITULO 10

FENOMENOS ELECTROLITICOS

§ 10.1.- Introducción

El estudio de las pilas galvánicas realizado en Termodinámica Química se basó en la hipótesis de reversibilidad. Las pilas que se consideraron tenían que ser reversibles. Además, tanto los cálculos teóricos como las determinaciones experimentales de f.e.m. se referían siempre a situaciones de paso de corriente nula por las pilas estudiadas.

En las aplicaciones prácticas de la Electroquímica es frecuente el paso de corrientes eléctricas apreciables, a veces muy importantes, que dan origen a toda una serie de fenómenos irreversibles. En este capítulo vamos a considerar brevemente los principales procesos originados por el paso de corriente, tanto en el seno de las disoluciones iónicas como en los electrodos.

Los procesos electródicos, objeto de la llamada *Cinética Electroquímica*, requerirán un estudio específico, que investigue su reversibilidad y establezca las relaciones tensión-corriente aplicables en la práctica.

También se tratarán ciertos fenómenos de carácter electrolítico y gran trascendencia práctica, tales como la *corrosión metálica* y la *pasividad*.

El desarrollo de este capítulo precisa la aplicación frecuente de temas tratados en los capítulos 11, 12 y 13 del Texto de Termodinámica Química, que convendrá repasar.

§ 10.2.- Fenómenos electrolíticos irreversibles

Para iniciar el estudio, empezaremos por considerar una pila galvánica reversible, conectada a un circuito exterior, pero con un *desequilibrio* apreciable (figura 10.2.1). En el circuito exterior hay una f.e.m. antagonista \bar{O}' , que puede diferir bastante de la \bar{O} de la pila, de modo que, aunque ésta sea reversible, podrá producirse un *paso de corriente irreversible*. Si es $\bar{O}' < \bar{O}$, la pila suministrará energía eléctrica al circuito exterior (figura 10.2.1 A). Si, por el contrario, es $\bar{O}' > \bar{O}$, se invierte el funcionamiento y la pila actúa como *cuba electrolítica*, tomando energía eléctrica del exterior (figura 10.2.1 B). Obsérvese que *la polaridad se conserva* inalterada: en ambos casos el electrodo **2** de la

derecha se encuentra a un potencial más elevado que el de la izquierda **1**. Lo único que se invierte es el sentido de paso de la corriente eléctrica, o sea el del flujo electrónico en el circuito exterior y el iónico en el interior de la pila.

En tanto que nos desviemos muy poco del equilibrio, en uno u otro sentido, nada especial ocurre y, si la pila es reversible, su f.e.m. $\bar{\phi}$ se podrá determinar como se estudió en Termodinámica Química

y será $\bar{\phi}' \approx \bar{\phi}$. Si nos apartamos sensiblemente del equilibrio, el sistema empezará a evolucionar con una *velocidad apreciable* y se producirán fenómenos *irreversibles*. El primero y más fácil de investigar se deberá a la *resistencia eléctrica interna de la pila*, estudiada al tratar de la *conducción iónica*. Otros fenómenos, muy importantes pero de un tratamiento más difícil, son principalmente los relacionados con la cinética de los procesos

electródicos, que se investiga mediante la *Cinética Electroquímica*. Esta última, además, permitirá abordar el estudio de las pilas con total generalidad, sean o no reversibles.

Cuando una pila galvánica suministra energía al exterior (figura 10.2.1 A), se verifica

$$\phi^2 - \phi^1 = \bar{\phi} - RI, \quad (10.2.1)$$

en donde ϕ^1 y ϕ^2 representan los potenciales eléctricos de **1** y **2**, **I** es la intensidad de la corriente eléctrica y **R** la resistencia interna de la pila. La diferencia de potencial entre sus terminales resulta ser inferior a su f.e.m.; se produce, pues, una *caída de tensión RI*, debida a la *resistencia interna* de la pila.

Cuando, por el contrario, funciona como cuba electrolítica (figura 10.2.1 B), se invierte el sentido de la corriente y la diferencia de potencial $\phi^1 - \phi^2$ se hace superior a $\bar{\phi}$. En este caso se suma la caída de tensión a la f.e.m. y la expresión (10.2.1) se convierte en

$$\phi^2 - \phi^1 = \bar{\phi} + RI. \quad (10.2.2)$$

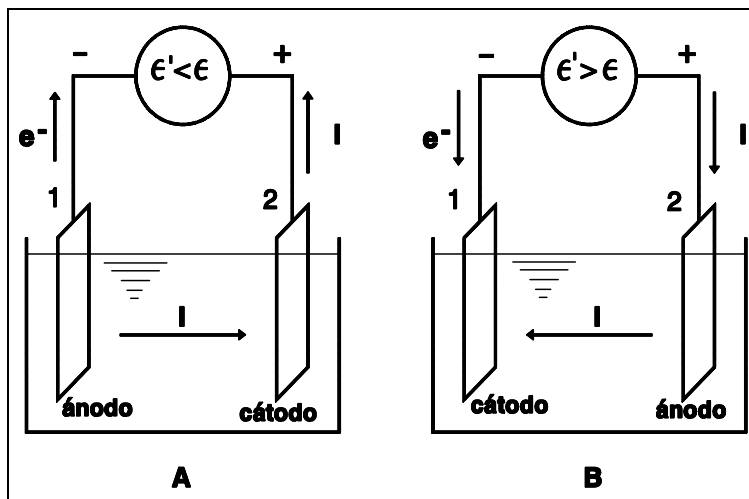


Figura 10.2.1

En la figura 10.2.2 se han representado gráficamente los dos casos. El segmento **OE** es igual a la f.e.m. $\bar{\phi}$. La recta **EA** corresponde al primer caso (pila galvánica), en que la tensión de salida es igual a la f.e.m. $\bar{\phi}$ menos la caída de tensión interna **RI**. La recta **EB** se refiere, en cambio, al segundo caso (cuba electrolítica); ahora se suma la caída de tensión interna **RI** a la f.e.m. $\bar{\phi}$ para determinar la tensión aplicada a la cuba.

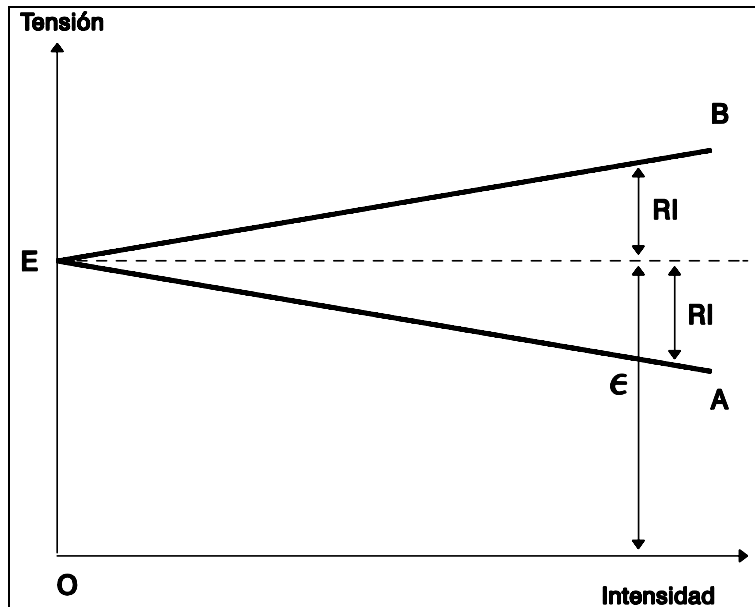


Figura 10.2.2

Al multiplicar (10.2.1) por **I**, llegamos a la expresión del *balance energético* siguiente:

$$(\phi^2 - \phi^1) I = \bar{\phi} I - RI^2 \quad , \quad (10.2.3)$$

en la cual se aprecia que la potencia $\bar{\phi} I$ producida por la pila se convierte en *potencia eléctrica neta* $(\phi^2 - \phi^1) I$ y *potencia calorífica* RI^2 (*efecto Joule*). Si funcionase como cuba electrolítica, se verificaría (10.2.2) y la expresión (10.2.3) quedaría sustituida por

$$(\phi^2 - \phi^1) I = \bar{\phi} I + RI^2 \quad . \quad (10.2.4)$$

Ahora la potencia eléctrica cedida por el circuito exterior se convierte en "potencia química" $\bar{\phi} I$ (entalpía libre por unidad de tiempo) y en potencia calorífica RI^2 .

En ambos casos, se trata de procesos claramente irreversibles, en los que hay siempre una degradación de energía por causa del efecto Joule. En realidad, las cosas son bastante más complicadas de lo que podría parecer con este planteamiento. El fenómeno más importante es que, debido a la irreversibilidad del proceso, $\bar{\phi}$ deja de representar, en general, la f.e.m. reversible y se convierte en un parámetro que depende de la variable **I** en las ecuaciones (10.2.1) y (10.2.2). Este parámetro se desvía de la f.e.m. reversible tanto más cuanto mayor sea la corriente **I**. La desviación recibe el nombre de *sobretensión* y la estudiaremos enseguida.

§ 10.3.- Potencial de descomposición

Para un primer planteamiento, lo más simplista posible, vamos a estudiar los fenómenos que se producen al electrolizar una disolución acuosa de HCl mediante la aplicación de una diferencia de potencial creciente a dos electrodos de platino introducidos en ella. Si representamos gráficamente la intensidad I absorbida en función de la diferencia de potencial $\Delta\phi$ aplicada, se obtiene una curva de la forma dibujada en la figura 10.3.1, con una primera zona OA muy tendida, seguida de otra AB rápidamente ascendente. Veamos cómo podría explicarse la forma de esta curva.

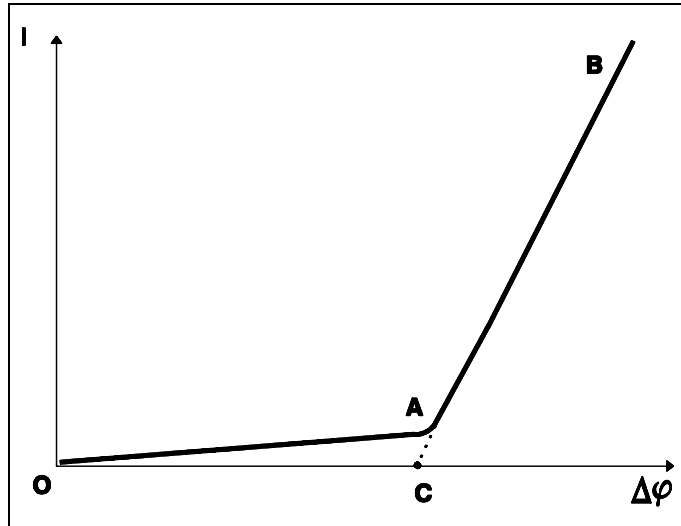
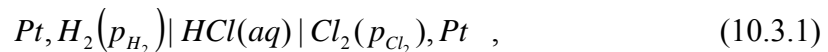
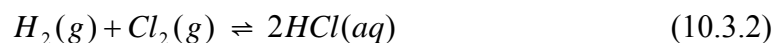


Figura 10.3.1

Al aplicar una $\Delta\phi$ pequeña, se inicia la electrólisis y se descargan iones hidronio en el cátodo e iones cloruro en el ánodo, con la consiguiente formación de H_2 en el cátodo y Cl_2 en el ánodo. Entonces, el cátodo se convierte en un *electrodo de hidrógeno* y el ánodo en un *electrodo de cloro*, dando lugar a la siguiente *pila galvánica*:



cuya reacción es



y su f.e.m. verifica la *ecuación de Nernst*:

$$\bar{O} = \bar{O}^{\circ} - \frac{RT}{2\bar{O}} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Cl}_2}} = \bar{O}^{\circ} + \frac{RT}{\bar{O}} \ln \left(\frac{a_{\text{HCl}}}{(p_{\text{eq}}/p^{\circ})} \right) \quad , \quad (10.3.3)$$

ya que, como el hidrógeno y el cloro se forman en cantidades equimolares, según la inversa de (10.3.2), sus presiones de equilibrio son las mismas y sus actividades serán ambas iguales a p_{eq}/p° , en donde p° es la presión normal, que tomaremos igual a una atmósfera. Si todo ocurriese reversiblemente, en cuanto estas presiones alcanzasen su valor de equilibrio, determinado por (10.3.3), la f.e.m. de la pila se haría igual a la $\Delta\phi$ aplicada y la corriente eléctrica se anularía. En realidad, como se pierde continuamente algo de H_2 y Cl_2 por *difusión* hacia la disolución y la atmósfera circundante, se mantiene una pequeña corriente, llamada *corriente de difusión*, que corresponde a la rama OA de la figura 10.3.1.

Si se aumenta $\Delta\phi$, tras un período transitorio se eleva $\bar{\phi}$ y se alcanza de nuevo un régimen permanente, con presiones mayores y una corriente de difusión también mayor. Cuando estas presiones se hacen iguales a la atmosférica, se inicia el desprendimiento de burbujas gaseosas y ya no pueden seguir subiendo las presiones. Al seguir aumentando la tensión aplicada, $\bar{\phi}$ permanece constante y la intensidad aumenta mucho más rápidamente, limitada por la resistencia interna de la cuba, de acuerdo con (10.2.2), o también

$$I = (\Delta\phi - \bar{\phi}) / R \quad (10.3.4)$$

que corresponde a la región **AB** de la figura 10.3.1. El segmento **OC**, determinado mediante extrapolación de la rama **AB** hasta cortar el eje de abscisas, mide precisamente la f.e.m. $\bar{\phi}$, que ahora se denomina *potencial de descomposición* del electrólito considerado. Este potencial es la tensión que ha de aplicarse para que se inicie el desprendimiento de burbujas. Se observa experimentalmente que el potencial de descomposición del **HCl 1,2M a 25°C** es **1,37 V**. A dicha concentración, el coeficiente de actividad del **HCl** es aproximadamente igual a **0,85** y la actividad a_{HCl} en (10.3.3) es la unidad. La formación de burbujas gaseosas comienza cuando p_{eq} se hace igual a **1 atm**, o sea a p^0 . El argumento del logaritmo del último miembro de (10.3.3) es por tanto la unidad y se verificará que $\bar{\phi} = \bar{\phi}^0$. Esta última se calcula inmediatamente a partir de los *potenciales de reducción normales*:

$$\bar{\phi}^0 = e_{\text{Cl}_2}^0 - e_{\text{H}_2}^0 = 1,360 - 0 = 1,36 \text{ V} \quad (10.3.5)$$

Este resultado indica que, en el caso considerado, el potencial de descomposición coincide prácticamente, en efecto, con la f.e.m. reversible.

No siempre ocurre así, dado que, en general, el paso de corriente rompe el equilibrio y provoca una alteración en los potenciales electródicos. Por ejemplo, en el caso de la figura 10.2.1 B, referente al funcionamiento como cuba electrolítica, el paso de corriente por la cuba aporta electrones al cátodo y causa un descenso en su potencial eléctrico. Del ánodo, al contrario, retira electrones y aumenta su

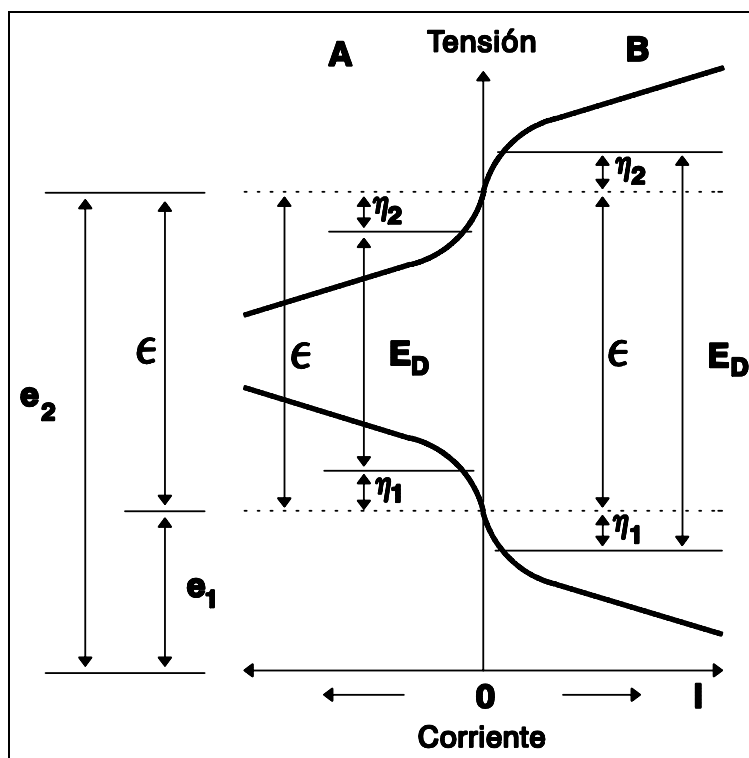


Figura 10.3.2

potencial eléctrico. En la figura 10.3.2 B se representa gráficamente este fenómeno. Las desviaciones η_1 y η_2 son las *sobretensiones* de los electrodos respectivos. El *potencial de descomposición* E_D resulta ser mayor que la f.e.m. reversible \bar{O} , tanto más cuanto mayor sea la corriente circulante. Consideremos ahora el caso de la figura 10.2.1 A, que corresponde al funcionamiento como pila galvánica. La circulación de la corriente eléctrica generada sustrae electrones del ánodo - que ahora se encuentra a la izquierda - y le hace menos negativo. Al cátodo, en cambio, el aporte de electrones le hace menos positivo. Las sobretensiones cambian entonces de signo, tal como se aprecia en la figura 10.3.2 A, E_D se hace menor que \bar{O} y disminuye al aumentar la intensidad.

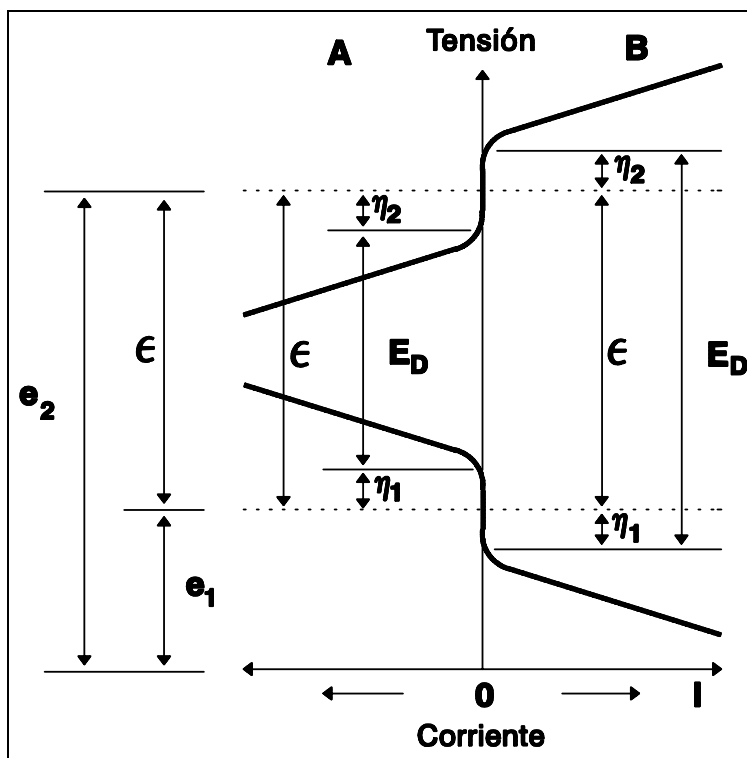


Figura 10.3.3

En la figura 10.3.2 se aprecia que, si el sistema se encuentra en equilibrio, con una intensidad I nula, basta una alteración infinitamente pequeña en la tensión aplicada para provocar el paso de una corriente, también infinitamente pequeña, en uno u otro sentido. Puede darse el caso de que las curvas tensión/intensidad presenten unos tramos prácticamente verticales en la zona de equilibrio, para $I = 0$, tal como se dibuja en la figura 10.3.3. Entonces se requiere una alteración apreciable de la tensión para que se inicie el paso de corriente. Cuando esto ocurre, la pila galvánica es *irreversible* y, en particular, no será posible determinar potenciométricamente su f.e.m., ya que hay un intervalo más o menos amplio de tensiones de equilibrio, de corriente I nula, con la consiguiente indefinición en la f.e.m. Volveremos sobre todo esto con más rigor y generalidad más adelante, al estudiar la cinética electroquímica.

A consecuencia de la sobretensión, en las fórmulas (10.2.1) a (10.2.4) hay que sustituir la f.e.m. reversible \bar{O} por el potencial de descomposición E_D , que depende de I , tal como anticipábamos en el § 10.2.

En las figuras 10.3.2 y 10.3.3 se han representado los *potenciales de reducción* e_1 y e_2 de los electrodos, cuya diferencia $e_2 - e_1$ es igual a la f.e.m. \bar{O} reversible. Es posible expresar análogamente el *potencial de descomposición* E_D como la diferencia $e_{D2} - e_{D1}$ entre los *potenciales de descarga* e_{D1} y e_{D2} , tal como se esquematiza en la figura 10.3.4 para el caso de una cuba electrolítica. En dicha figura se observa que, para el *ánodo 2*,

$$e_{D2} = e_2 + \eta_2 \quad (10.3.6)$$

y la sobretensión se suma al potencial de reducción, haciendo al ánodo *más positivo*. En cambio, para el *cátodo 1*,

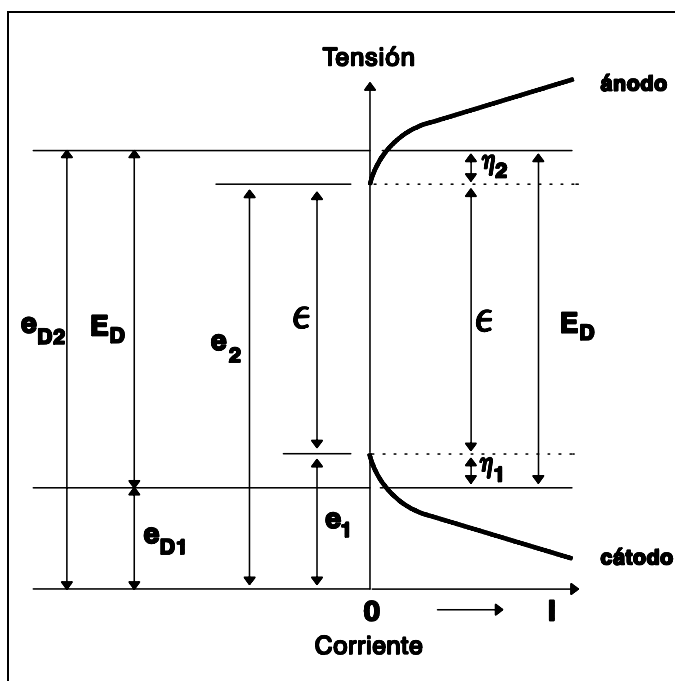


Figura 10.3.4

$$e_{D1} = e_1 - \eta_1 \quad (10.3.7)$$

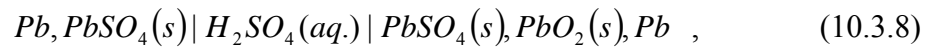
y la sobretensión se resta del potencial de reducción, haciendo al cátodo *menos positivo* o *más negativo*.

Cuando una disolución contiene varias especies iónicas distintas, si le aplicamos una tensión creciente, la descarga de los *cationes* se iniciará por orden de *potenciales de descarga decrecientes*. En cambio, los *aniones* que descargarán primero serán los que tengan una mayor tendencia a oxidarse, esto es los de menor potencial de descarga, y lo harán en el orden de los *potenciales de descarga crecientes*. Este hecho tiene una gran trascendencia práctica, ya que proporciona el fundamento científico para la separación y el refinado electrolítico de metales. En general, es muy arriesgado sustituir los potenciales de descarga por los potenciales de reducción reversibles, ya que la presencia de las sobretensiones puede introducir alteraciones sustanciales, como veremos enseguida en algunos ejemplos. Tal sustitución podrá llevarse a cabo sólo cuando los procesos electrolíticos se aproximen suficientemente a la reversibilidad.

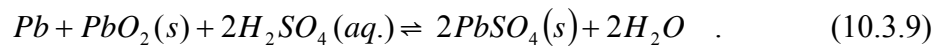
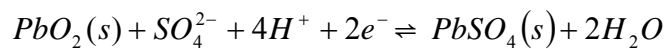
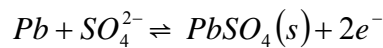
La sobretensión suele ser pequeña en la deposición o en la disolución de metales. Por el contrario, puede alcanzar valores elevados en la formación de gases, tales como hidrógeno u oxígeno. Este hecho tiene mucha trascendencia en la industria electroquímica, porque puede retardar el desprendimiento de gases en los electrodos y permitir así que se produzcan otros procesos o reacciones de gran interés práctico. Por ejemplo, las sobretensiones de hidrógeno sobre cinc, cadmio y hierro son tan elevadas

que hacen posible la deposición electrolítica de una capa protectora de cinc o cadmio sobre hierro sin desprendimiento de hidrógeno.

Un ejemplo muy interesante es el proporcionado por el acumulador de plomo, utilizado universalmente en automoción. Se trata de la pila siguiente:



cuyas reacciones electródicas son:



Cuando el acumulador funciona como pila galvánica (descarga), se forma **PbSO₄** en ambos electrodos a costa del **Pb** y el **PbO₂** de los electrodos y del **H₂SO₄** del electrólito. Si se le hace funcionar como cuba electrolítica para cargarlo, se invierten las reacciones anteriores y se regeneran el **Pb**, el **PbO₂** y el **H₂SO₄**. Si no fuera por la sobretensión del hidrógeno sobre el plomo, durante la carga no se precipitaría plomo sobre el cátodo, sino que se desprendería hidrógeno. De hecho, como al progresar la carga va aumentando la f.e.m. del acumulador, es preciso ir incrementando progresivamente la tensión aplicada, hasta que se inicia el burbujeo de hidrógeno sobre el cátodo y de oxígeno sobre el ánodo. Llegados a ese punto, hay que detener el proceso, porque el único efecto el paso de corriente sería la electrólisis del agua del acumulador.

§ 10.4.- Sobretensión

El planteamiento que acabamos de hacer de la sobretensión era meramente introductorio y pretendía sólo una comprensión intuitiva del fenómeno. En general, *se denomina sobretensión a la alteración producida en el potencial de un electrodo por la cinética de los procesos ocasionados por el paso de corriente eléctrica*. Como acabamos de ver, para que circule corriente es preciso que se alteren los potenciales electródicos, pero la raíz del fenómeno no es puramente eléctrica, sino que está asociada a la *energía de activación* de los procesos implicados.

Los procesos electródicos son parecidos a los que tienen lugar en la superficie de un catalizador sólido. En la superficie del electrodo se produce el intercambio de electrones entre el circuito externo y los iones o moléculas que participan en las reacciones electródicas. De un modo análogo al seguido en el § 9.5, se pueden descomponer los procesos electródicos en los ocho pasos siguientes:

- 1) Difusión de los reactivos hacia la superficie electródica.
- 2) Eventual reacción en la capa de disolución en contacto con el electrodo.
- 3) Adsorción de los reactivos sobre el electrodo.
- 4) Intercambio electrónico entre reactivos y electrodo, dando lugar a los productos.
- 5) Eventual intercambio de materia con una fase sólida (cristalización o disolución).
- 6) Desorción de los productos.
- 7) Eventual reacción en la capa de disolución en contacto con el electrodo.
- 8) Difusión de los productos hacia el seno de la disolución.

Según sabemos, para que se produzca una reacción elemental, es preciso aportar la *entalpía libre de activación*. Este aporte energético puede hacerse de tres formas. En el capítulo 7 hemos considerado dos de ellas, que son la *activación térmica* y la *fotoquímica*. Cuando se trate de especies químicas cargadas, tales como iones y electrones, es posible una tercera, consistente en tomar energía de un campo electrostático, o *activación eléctrica*. Por supuesto, a las temperaturas que suelen estudiarse los procesos electrolíticos, también se producirá activación térmica en mayor o menor grado. La *Cinética electroquímica* es la parte de la Química Física que estudia el efecto conjunto de estas dos formas de activación. La contribución eléctrica a la activación se manifiesta por una *sobretensión*.

Cada una de las etapas acabadas de mencionar requiere una energía de activación, con la consiguiente sobretensión. La más importante suele ser la 4ª, que constituye el *proceso electródico propiamente dicho* y da lugar a la *sobretensión de transferencia o de activación*, representada por η_t . La primera y la última originan la *sobretensión de difusión o de concentración* η_d , que puede tener un papel preponderante con elevadas densidades de corriente, como ocurre frecuentemente en procesos industriales. Si se producen reacciones (etapas 2ª o 7ª), aparece una *sobretensión de reacción* η_r . Los procesos de cristalización (etapa 5ª), cuando existen, dan origen a la correspondiente *sobretensión de cristalización* η_c . La adsorción y desorción (etapas 3ª y 6ª), análogamente al caso de la catálisis heterogénea, no suelen ser determinantes de la cinética, dada su baja energía de activación. Por tanto, la sobretensión total η , que es la única medible experimentalmente por lo regular, será la suma

$$\eta = \eta_t + \eta_d + \eta_r + \eta_c \quad . \quad (10.4.1)$$

Según la naturaleza concreta del proceso electródico considerado y la densidad de corriente, predominarán las sobretensiones de uno u otro origen. En general, como acabamos de advertir, cuando la densidad de corriente es elevada, el transporte de iones

se convierte en la etapa determinante y η_a prevalece en (10.4.1). A densidades de corriente bajas, en cambio, será otra de las etapas la que gobierne básicamente la cinética. De ellas, la más frecuente - y que tiene un tratamiento teórico muy instructivo - es la 4ª y a ella nos referiremos en lo que sigue.

§ 10.5.- Termodinámica de sistemas cargados eléctricamente

Para abordar el estudio teórico de la *Cinética Electroquímica* es preciso formular la contribución eléctrica a la entalpía libre de activación. En Termodinámica Química se estudió el comportamiento de las especies iónicas en fases cuya carga eléctrica neta era nula (condición de *neutralidad eléctrica*). En tales circunstancias se formularon sus potenciales químicos. Ahora es preciso extender el estudio a fases cargadas eléctricamente, para investigar cómo afecta este hecho a los potenciales químicos de las especies cargadas (iones y electrones).

Conviene hacer previamente unas consideraciones numéricas para formarnos una idea sobre los órdenes de magnitud de los cambios de composición química asociados con efectos eléctricos significativos. Las capacidades electrostáticas que se manejan habitualmente en sistemas electroquímicos son del orden de 10^{-10} faradios y las diferencias de potencial son del orden de un voltio. La Electrostática enseña que el producto de la carga de un conductor por su capacidad es igual a su carga eléctrica, que en este caso sería 10^{-10} culombios. Como un equivalente contiene aproximadamente $0,96 \times 10^5$ culombios, la carga anterior será transportada por $1,04 \times 10^{-15}$ equivalentes, que es una cantidad de materia que suele resultar despreciable usualmente en tales sistemas. En todo caso, queda claro que *variaciones casi inapreciables de composición pueden ocasionar efectos eléctricos considerables*. Así pues, tiene sentido hablar de dos fases que tengan *una misma composición pero se encuentren a distintos potenciales electrostáticos, o en distintos estados de carga electrostática*. Así se hace en Electrostática, cuando se habla, por ejemplo, de dos esferas de cobre idénticas, que tienen cargas electrostáticas diferentes. En rigor sus composiciones químicas tendrán que ser diferentes, ya que no contendrán igual número de electrones y sus respectivas concentraciones electrónicas no serán exactamente iguales. Ahora bien, el razonamiento anterior hace patente que pueden producirse diferencias de potencial importantes con alteraciones de composición despreciables.

Volvamos al planteamiento general. Es evidente que todas las ecuaciones generales de Termodinámica Química son aplicables a los sistemas cargados. El potencial químico de los componentes que transportan carga se denomina *potencial electroquímico* y se representa añadiendo una barra a la letra μ representativa. Este cambio de nombre y símbolo puede parecer innecesario, ya que realmente se trata de un potencial químico en el sentido termodinámico de la palabra. Enseguida veremos a qué se debe este proceder. El potencial electrostático seguiremos representándolo por ϕ .

Consideremos dos fases α y β de la misma composición, que se encuentran a una misma temperatura y presión, en un principio descargadas eléctricamente. Todas sus propiedades intensivas serán, pues, las mismas. Si ahora los cargamos eléctricamente hasta potenciales ϕ^α y ϕ^β , habremos alterado sus estados termodinámicos y las propiedades intensivas dejarán de ser las mismas. Hagamos pasar reversiblemente de α a β dn_i moles de un ión de valencia z_i , manteniendo inalteradas temperatura y presión. Se verifica

$$dG = \bar{\mu}_i^\beta dn_i - \bar{\mu}_i^\alpha dn_i \quad (10.5.1)$$

Este proceso ha hecho pasar una carga eléctrica $z_i \ddot{O} \quad dn_i$ desde el potencial ϕ^α al ϕ^β , con lo que el sistema ha realizado el trabajo eléctrico $z_i \ddot{O} \quad dn_i (\phi^\alpha - \phi^\beta)$. Como éste es un *trabajo útil* y el proceso ha sido reversible, habrá de ser igual a $-dG$ y de (10.5.1) se deduce

$$dG = (\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha) dn_i = z_i \ddot{O} (\phi^\beta - \phi^\alpha) dn_i \quad (10.5.2)$$

y también

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = z_i \ddot{O} (\phi^\beta - \phi^\alpha) \quad (10.5.3)$$

Por lo tanto, *la diferencia entre los potenciales electroquímicos de un mismo componente en dos fases de la misma composición es proporcional a la diferencia de potencial electrostático entre ambas.*

La fórmula (10.5.3) establece una conexión muy simple entre los potenciales electroquímicos de las especies cargadas y los potenciales electrostáticos de las fases que las contengan, siempre que éstas tengan iguales composiciones. Según el *teorema de Gibbs*, la *condición de equilibrio* para una especie cargada entre dos fases de la misma composición es la *igualdad de los potenciales electroquímicos*. De acuerdo con (10.5.3), esta condición obliga a que *sean iguales los potenciales eléctricos de ambas fases*. Hay pues una concordancia plena entre la Termodinámica y la Electroestática. La cosa cambia sustancialmente cuando las fases no tienen la misma composición, ya que deja de verificarse (10.5.3) y la condición de equilibrio

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta \quad (10.5.4)$$

no implicará la igualdad de los potenciales eléctricos ϕ^α y ϕ^β . *Cuando dos fases cargadas de distinta composición se encuentran en equilibrio termodinámico, sus potenciales electrostáticos no serán, en general, iguales.* Esta es la causa de la aparición de *potenciales de contacto* entre metales diferentes. Si se ponen en contacto dos metales α y β inicialmente descargados, se producirá un flujo electrónico entre ambos hasta que se igualen los potenciales electroquímicos de los electrones. Una vez alcanzado el equilibrio, los metales estarán desigualmente cargados y existirá una diferencia de potencial

eléctrico entre ellos.

Detengámonos a reflexionar sobre todo esto. Las diferencias de potencial electrostático entre fases de una misma composición se pueden medir determinando el trabajo necesario para llevar una carga eléctrica unidad desde una a otra. Este método no se puede aplicar cuando las composiciones son diferentes, porque la carga eléctrica ha de ser siempre transportada por materia (iones, electrones, ...) y sus portadores están sujetos, no sólo a las acciones puramente electrostáticas, sino también a las de otros tipos debidas a la diferente naturaleza o composición de las fases. Cuando éstas tienen una misma composición, se igualan todas las acciones no electrostáticas y desaparece la dificultad, tal como expresa (10.5.3). Lo único medible experimentalmente es la diferencia entre los potenciales electroquímicos de un componente en dos fases distintas. Si las composiciones de las fases son iguales, dicha diferencia es proporcional a la diferencia de potencial electrostático entre ambas y puede ser medida con un instrumento eléctrico adecuado (por ejemplo, un potenciómetro).

No es posible medir experimentalmente la diferencia de potencial eléctrico entre un electrodo y la disolución que lo contiene. Por ello hay que referir los potenciales de electrodo a otro auxiliar (de hidrógeno o de otro tipo). En realidad, la f.e.m. de una pila se ha de entender medida entre dos fases de la misma composición, que son los conductores que unen los electrodos con el instrumento de medida, tal como se indica en la figura 10.5.1. Las fases **Cu,1** y **Cu,2** son los conductores, que supondremos de cobre, que unen el potenciómetro **P** a los electrodos respectivos de la pila. Una vez alcanzado el equilibrio, se satisfará el teorema de Gibbs para los electrones entre los conductores y los electrodos, tal como indican las siguientes ecuaciones:

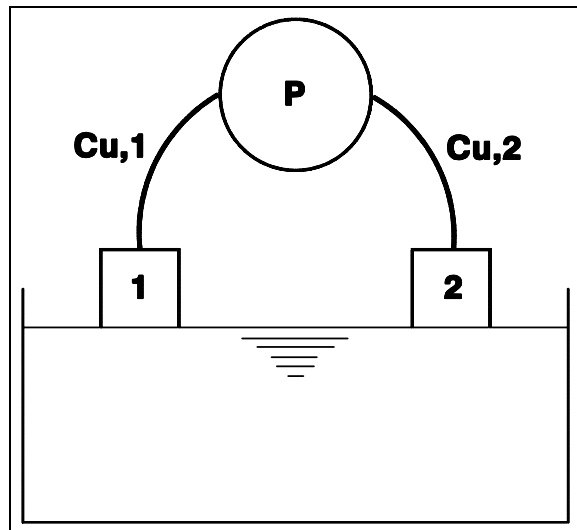


Figura 10.5.1.

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{e^-}^1 &= \bar{\mu}_{e^-}^{Cu,1} \\ \bar{\mu}_{e^-}^2 &= \bar{\mu}_{e^-}^{Cu,2} \end{aligned} \quad (10.5.5)$$

Como **Cu,1** y **Cu,2** tienen la misma composición, se verificará (10.5.3) y podremos escribir

$$\bar{\phi} = \phi^{Cu,2} - \phi^{Cu,1} = \frac{\bar{\mu}_{e^-}^{Cu,2} - \bar{\mu}_{e^-}^{Cu,1}}{z_{e^-} \bar{\phi}} = \frac{\bar{\mu}_{e^-}^1 - \bar{\mu}_{e^-}^2}{\bar{\phi}}, \quad (10.5.6)$$

ya que la valencia z_{e^-} del electrón es **-1**. Este resultado expresa que la f.e.m., igual a la diferencia de potencial en equilibrio, es proporcional a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de los electrones en los electrodos.

Observaremos finalmente que siempre se puede realizar la siguiente descomposición *teórica* del potencial electroquímico:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \bar{\phi}^\alpha. \quad (10.5.7)$$

Lo único medible experimentalmente en todos los casos es el potencial electroquímico del componente. El potencial electrostático de la fase *se calcula* con los recursos de la Electrostática a partir de la distribución de cargas en el sistema. El μ_i^α así obtenido, que evidentemente *no es el potencial químico*, es la parte del potencial electroquímico debida a las acciones no electrostáticas. Cuando se trate de una especie química sin carga, el potencial electroquímico resulta ser igual a μ_i^α . En la fórmula (10.5.7) se encuentra la razón práctica de asignar un nombre y un símbolo específicos al potencial químico de las especies cargadas.

§ 10.6.- Sobretensión de activación

Ahora disponemos de los elementos suficientes para estudiar teóricamente la cinética de las reacciones electródicas, lo cual constituye el objeto de la *Cinética Electroquímica*. Como se indicó en el § 10.4, vamos a limitarnos a investigar la *sobretensión de activación*. La reacción electródica será en general, para la descarga de un ión metálico,

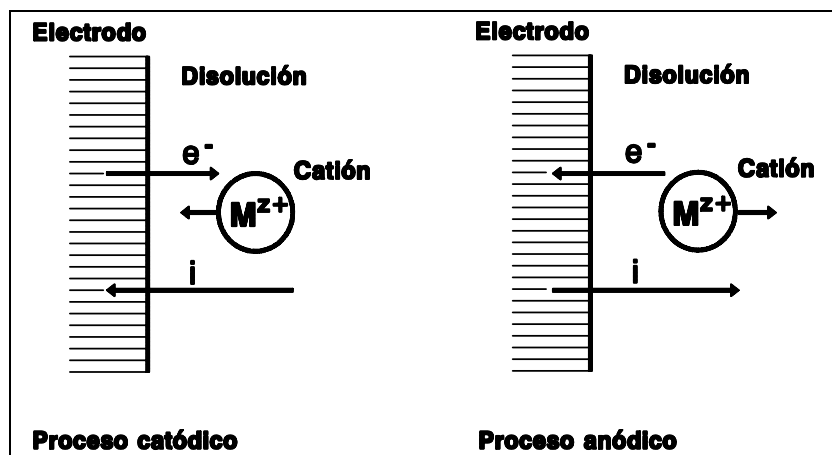
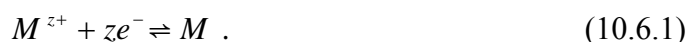


Figura 10.6.1



Esta reacción, descrita en *sentido directo*, corresponderá a un *proceso catódico*, o de reducción mediante electrones aportados por el electrodo, que funcionará como cátodo. La reacción inversa, en cambio, corresponderá a un *proceso anódico*. Tal como se ve en la figura 10.6.1., en el primer caso la corriente eléctrica fluye hacia el electrodo, mientras que en el segundo lo hace desde el electrodo hacia la disolución.

De acuerdo con la *teoría de las velocidades absolutas*, la constante de velocidad de la reacción directa (10.6.1), o catódica, verificará 7.4.4 y 7.4.6:

$$k_c = \nu e^{-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}} . \quad (10.6.2)$$

Análogamente se verificará para la reacción inversa, o anódica,

$$k_a = \nu e^{-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}} . \quad (10.6.3)$$

En la figura 10.6.2 se han dibujado las curvas **R** y **P** de entalpía libre de reactivos y productos de la reacción (10.6.1). Se toma como abscisa *x* la distancia a la superficie del electrodo, distancia que puede utilizarse como *coordenada de reacción*. Entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución existirá, en general, una diferencia de potencial electrostático (recuérdese el § 5.7), que se superpone a las acciones puramente químicas para determinar las entalpías libres de activación. Como la sobretensión de los procesos catódicos se produce en el sentido de hacer *más negativo* el electrodo (figura 10.3.4), para manejar valores positivos de sobretensión representaremos por ϕ el *potencial*

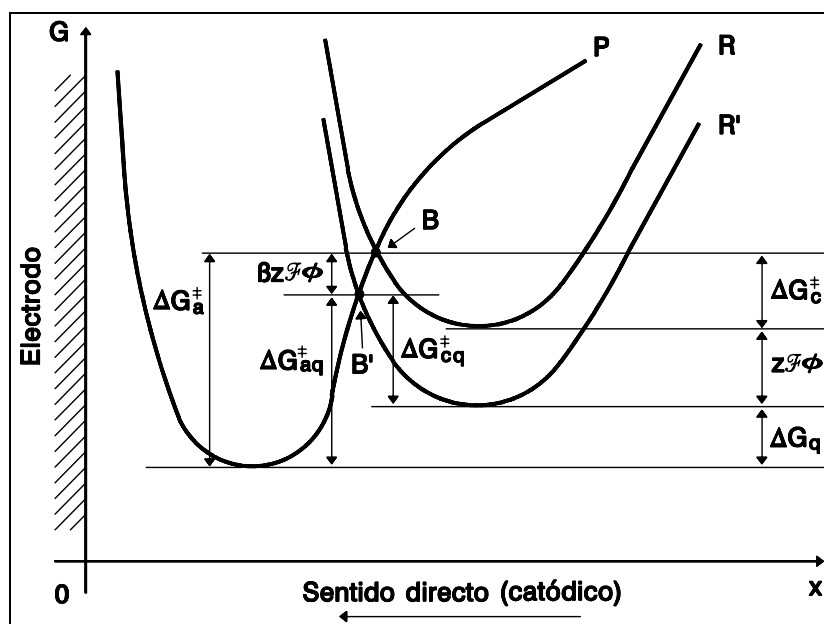


Figura 10.6.2

para manejar valores positivos de sobretensión representaremos por ϕ el *potencial*

electrostático de la disolución respecto del electrodo. De acuerdo con (10.5.7), dicha diferencia de potencial incrementa el potencial químico del ión M^{z+} en $z\phi$, de modo que la curva R de entalpía libre de reactivos se encuentra desplazada verticalmente dicho valor respecto de la posición R' que tendría en la ausencia de efectos eléctricos (ϕ nula). Las entalpías libres de activación directa e inversa pasan, respectivamente, de ΔG_{cq}^\pm y ΔG_{aq}^\pm a ΔG_c^\pm y ΔG_a^\pm . En la figura se observa que $\Delta G_c^\pm < \Delta G_{cq}^\pm$ y $\Delta G_a^\pm > \Delta G_{aq}^\pm$, que pone de manifiesto que la presencia de ϕ favorece la reacción en un sentido y la retarda en el opuesto. También se aprecia que, debido a la inclinación de la curva P ,

$$G_B < G_{B'} + z\phi, \quad (10.6.4)$$

lo que nos permitirá escribir

$$\Delta G_a^\pm = \Delta G_{aq}^\pm + \beta z\phi, \quad (10.6.5)$$

en donde β es un número positivo menor que la unidad, llamado *factor de transferencia de la reacción anódica*. El resultado (10.6.5) significa que el efecto del campo electrostático sobre la energía de activación es menor que $z\phi$.

Es fácil deducir la expresión que sustituye a (10.6.5) para la reacción catódica (directa). En la figura 10.6.2 se observa que

$$\Delta G_{cq}^\pm + \beta z\phi = z\phi + \Delta G_c^\pm, \quad (10.6.6)$$

de donde se deduce que

$$\Delta G_c^\pm = \Delta G_{cq}^\pm - (1 - \beta) z\phi. \quad (10.6.7)$$

Si definimos el *factor de transferencia de la reacción catódica* como

$$\alpha \equiv 1 - \beta, \quad (10.6.8)$$

la ecuación (10.6.7) se reduce a

$$\Delta G_c^\pm = \Delta G_{cq}^\pm - \alpha z\phi, \quad (10.6.9)$$

que es la expresión buscada.

La densidad de corriente total que pasará por el electrodo será la resultante de las correspondientes a las reacciones catódica y anódica (directa e inversa):

$$i = i_c - i_a. \quad (10.6.10)$$

Las densidades de corriente catódica y anódica serán proporcionales a las velocidades de

las respectivas reacciones. Por tanto, al aplicar (10.6.2), (10.6.3), (10.6.9) y (10.6.5), podemos escribir

$$i_c = K_c e^{-\frac{(\Delta G_{c\ddot{a}}^{\pm} - \alpha z \ddot{\phi})}{RT}} \quad (10.6.11)$$

e

$$i_a = K_a e^{\frac{(\Delta G_{a\ddot{a}}^{\pm} - \beta z \ddot{\phi})}{RT}} \quad (10.6.12)$$

en las cuales K_c y K_a son constantes características del proceso, supuesto que el estado termodinámico del sistema permanece inalterado, esto es que el proceso transcurre en *régimen permanente*.

En equilibrio, la densidad de corriente i será nula y, según (10.6.10), se verificará

$$i_{c,eq} = i_{a,eq} = i_o \quad (10.6.13)$$

con

$$\phi = \phi_o \quad (10.6.14)$$

En (10.6.13), i_o representa la llamada densidad de *corriente de intercambio* y ϕ_o será el potencial electrostático de la disolución respecto del electrodo cuando éste se encuentre en equilibrio. Salvo signo, corresponderá a su potencial reversible. Al dar a ϕ el valor ϕ_o en las ecuaciones (10.6.11) y (10.6.12), ambas darán un mismo valor i_o . Por lo tanto, se verifican

$$i_o = i_{c,eq} = K_c e^{-\frac{(\Delta G_{c\ddot{a}}^{\pm} - \alpha z \ddot{\phi}_o)}{RT}} \quad (10.6.15)$$

e

$$i_o = i_{a,eq} = K_a e^{\frac{(\Delta G_{a\ddot{a}}^{\pm} - \beta z \ddot{\phi}_o)}{RT}} \quad (10.6.16)$$

Al eliminar K_c y K_a entre estas ecuaciones y (10.6.11) y (10.6.12), obtenemos

$$i_c = i_o e^{\frac{\alpha z \bar{\phi} (\phi - \phi_0)}{RT}} = i_o e^{\frac{\alpha z \bar{\phi} \eta_t}{RT}} \quad (10.6.17)$$

e

$$i_a = i_o e^{-\frac{\beta z \bar{\phi} (\phi - \phi_0)}{RT}} = i_o e^{-\frac{\beta z \bar{\phi} \eta_t}{RT}}, \quad (10.6.18)$$

en las que

$$\eta_t = \phi - \phi_0 \quad (10.6.19)$$

es precisamente la *sobretensión de activación*. Finalmente, al aplicar (10.6.17) y (10.6.18) en (10.6.10), resulta la *ecuación de Butler-Volmer*:

$$i = i_o \left(e^{\frac{\alpha z \bar{\phi} \eta_t}{RT}} - e^{-\frac{\beta z \bar{\phi} \eta_t}{RT}} \right), \quad (10.6.20)$$

que determina la densidad de corriente en función de la sobretensión y se representa gráficamente en la figura 10.6.3. Según que la sobretensión sea positiva o negativa, se produce la reacción electroquímica (10.6.1) en el sentido directo o en el inverso.

Si la sobretensión toma un valor absoluto grande, esto es si $|\eta_t| \gg RT/(z\bar{\phi})$, resulta ser despreciable una de las componentes de la i frente a la otra en (10.6.20) y se verificará una de las dos relaciones aproximadas siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \ln i &\approx \ln i_c = \ln i_o + \alpha z \bar{\phi} \eta_t / (RT) \\ \ln i &\approx \ln i_a = \ln i_o - \beta z \bar{\phi} \eta_t / (RT) \end{aligned} \right\} \quad (10.6.21)$$

de las que puede despejarse η_t , llegando a expresiones de una misma forma:

$$\eta_t = a + b \ln i, \quad (10.6.22)$$

denominada *ecuación de Tafel* y conocida empíricamente desde mucho antes de su justificación teórica.

El valor de la densidad de corriente de intercambio i_o determina la rapidez con que el electrodo alcanza el equilibrio. Si i_o es suficientemente elevada, la curva de sobretensión se aproxima a la forma **A** de la figura 10.6.4, que corta al eje de

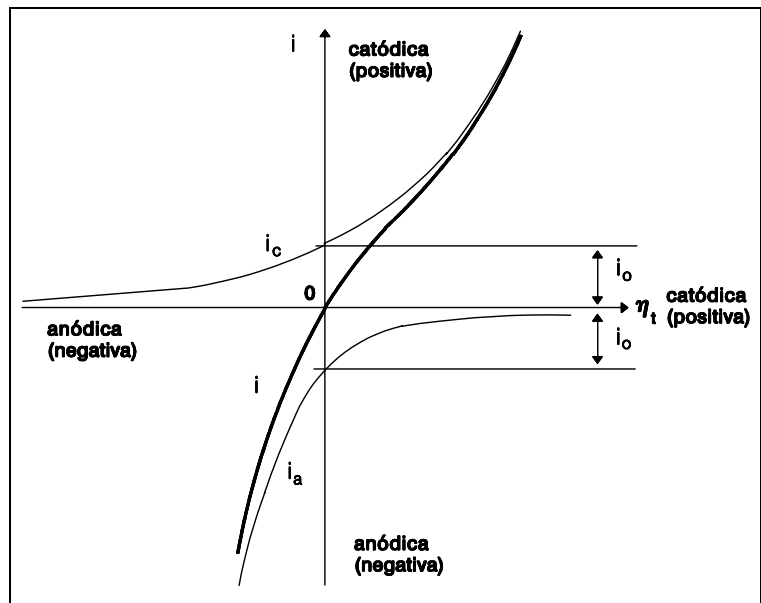


Figura 10.6.3

abscisas en un punto bien definido. Cuando la sobretensión se hace ligeramente positiva o negativa, se produce una corriente en uno u otro sentido y el electrodo resulta ser *reversible* según el criterio establecido en el estudio termodinámico de las pilas galvánicas. Por el contrario, si i_0 es muy pequeña, la curva toma una forma como la **B** de la figura 10.6.4., con un amplio intervalo muy tendido en su parte central. La sobretensión ha de tomar valores bastante positivos o negativos para que se produzcan procesos electroquímicos con velocidad apreciable y circule una pequeña corriente. El potencial de equilibrio queda mal definido y no puede ser determinado satisfactoriamente con un potenciómetro. El electrodo será, pues, *irreversible*. Como vemos, el concepto de electrodo reversible o irreversible está asociado con la rapidez de los procesos de oxidación-reducción que tienen lugar en él. Los electrodos *rápidos* pueden hacer pasar corrientes apreciables en condiciones *reversibles*. Los *lentos*, al contrario, sólo pueden hacerlo de una forma claramente *irreversible*.

Conviene advertir que estos fenómenos se anticiparon en el § 10.3 y que las situaciones de las figuras 10.3.2 y 10.3.3 corresponden, respectivamente, a los casos A y B de la figura 10.6.4.

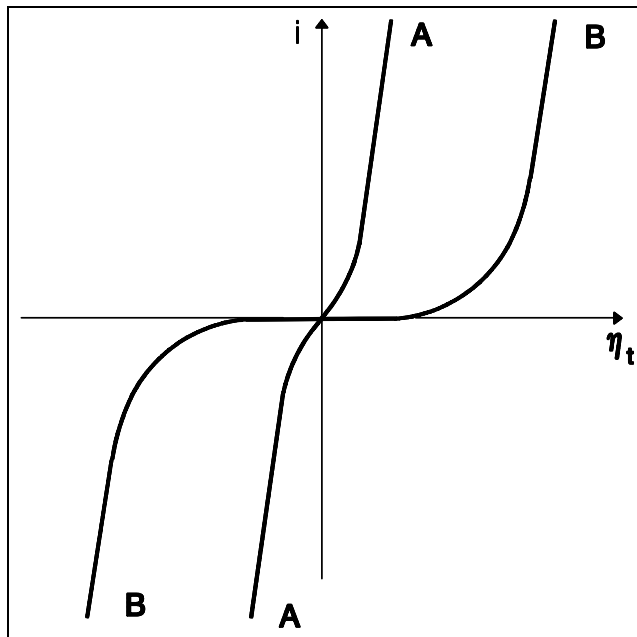


Figura 10.6.4

§ 10.7.- Pasividad electroquímica

Como sabemos, en todo electrodo metal-ión tiende a establecerse el equilibrio (10.6.1), que se manifiesta por la aparición del correspondiente potencial electroquímico. Si se conecta el electrodo a un circuito externo, se destruye el equilibrio y se produce el paso de corriente eléctrica en un sentido o el opuesto. En un electrodo *rápido*, si el potencial aplicado es inferior al de reducción del electrodo, éste funciona como *cátodo* (figura 10.6.1-A) y se produce la *descarga* de iones metálicos sobre su superficie. En caso contrario, se produce un proceso anódico de oxidación y se disuelve el metal en forma de iones.

En la figura 10.7.1 se representan gráficamente estos fenómenos. En ella se representa el potencial de reducción reversible por ϕ_o . Como hemos supuesto que se trata de un *electrodo rápido*, la densidad de corriente i varía en función de la sobretensión $\eta = \phi - \phi_o$ según una ley prácticamente lineal, del tipo de la figura 10.6.4-A. La curva ahora dibujada tiene signo opuesto porque ahora representamos por ϕ el *potencial electrostático del electrodo respecto de la disolución*. Esta situación es bastante frecuente. Así ocurre, por ejemplo, con electrodos de cobre en disoluciones acuosas de sulfato de cobre. Si aplicamos tensión a una pila $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu}$, se produce la disolución del cobre en electrodo positivo y la deposición de cobre en el otro, los cuales actuarían respectivamente como ánodo y cátodo. Este es precisamente el fundamento del *refino electrolítico del cobre*.

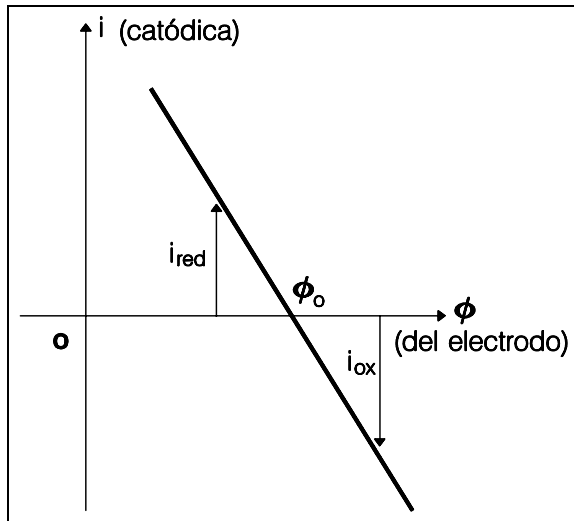


Figura 10.7.1

Corrientemente, por lo tanto, cuando se aplica a un electrodo metal-ión un potencial ligeramente superior a su potencial de reducción, se inicia la disolución del metal y el electrodo empieza a funcionar como ánodo. Si se va elevando el potencial, la densidad de corriente puede alcanzar un valor tal que la concentración local de iones metálicos sobrepase el límite de solubilidad de un óxido o un hidróxido del metal. Se produce entonces la deposición de una monocapa o la formación de

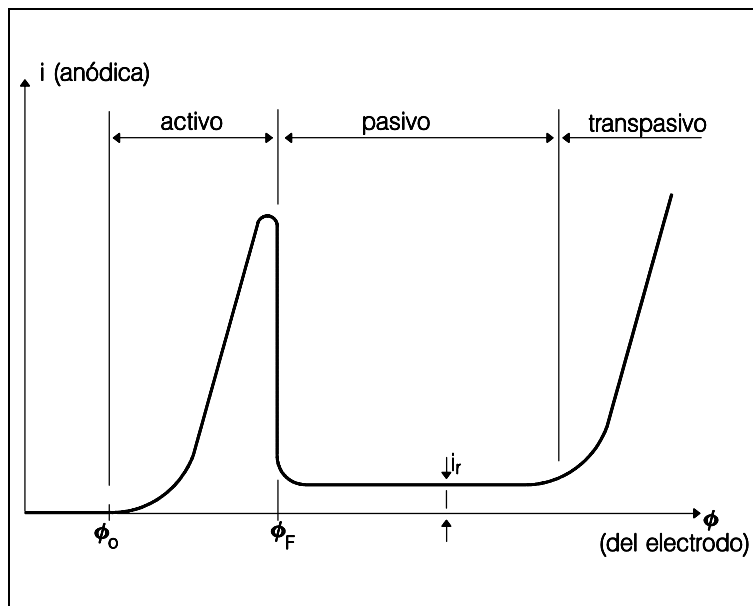


Figura 10.7.2

un precipitado de mayor espesor, que hace disminuir bruscamente la densidad de corriente anódica, tal como se representa en la figura 10.7.2. El potencial ϕ_F al que se produce esta caída se llama *potencial de Flade* y el proceso se denomina *pasivación*. Así ocurre, por ejemplo, con el **Fe**, **Ni**, **Cr** y **Mn**. Al rebasar el potencial de Flade, queda una densidad de corriente residual i_r muy pequeña. En el caso del **Fe** corresponde al transporte de iones Fe^{3+} a través de la capa de Fe_2O_3 hidratado que produce la pasivación,

desde la superficie metálica hasta la interfase óxido-disolución. En el intervalo (ϕ_o, ϕ_F) se dice que el metal se encuentra en estado *activo*. Cuando se sobrepasa el potencial de Flade, el metal entra en el estado *pasivo*.

Si se sigue aumentando el potencial aplicado, al llegar a valores suficientemente elevados, se inicia un aumento de la densidad de corriente y el metal entra en el estado *transpasivo*. Esto se debe a una nueva reacción electroquímica, por lo general de formación de oxígeno por oxidación del agua sobre la capa de óxido metálico. Para que esto ocurra, es necesario que la capa de óxido tenga una conductividad eléctrica apreciable, aunque pequeña. De no ser así, no llega a alcanzarse el estado transpasivo. Esto pasa, por ejemplo, con el aluminio, que se recubre con una capa de alúmina prácticamente aislante.

La pasivación electroquímica es muy importante en el estudio de la corrosión y de los medios para su prevención, como veremos en el § 10.9.

§ 10.8.- Corrosión

En general se denomina corrosión al *proceso de destrucción espontánea de los metales bajo la acción de su medio ambiente*. Se distinguen los dos tipos fundamentales siguientes:

- Corrosión química.
- Corrosión electroquímica.

La primera se suele producir a temperaturas elevadas, bajo la acción de gases (*corrosión seca u oxidación*) o de disoluciones líquidas no iónicas. La segunda se produce en contacto con disoluciones iónicas (*corrosión húmeda*) y es la más frecuente e importante, por no requerir temperaturas elevadas. Por esta última razón, es muy corriente que se produzca corrosión electroquímica con velocidades apreciables a temperaturas ordinarias, cuando la corrosión química es insignificante. Debido a esto, limitaremos nuestro estudio a la *corrosión electroquímica*.

Todo elemento cuyo potencial de reducción es negativo tiende a ser oxidado espontáneamente por el hidrógeno. Los metales en que esto ocurre reciben el calificativo de *no nobles* y no es fácil que se presenten en la Naturaleza sin combinar, en estado *nativo*, que no es estable. Precisamente el objeto de la Metalurgia Extractiva es la reducción de tales metales, mediante procesos que suelen requerir grandes aportes energéticos. La oxidación espontánea puede ser considerada como el proceso inverso de la Metalurgia Extractiva; es un fenómeno electroquímico complejo y objeto de muy intensa investigación, especialmente por la gran importancia práctica que tiene impedir su aparición o retardar su desarrollo.

Para que haya corrosión electroquímica se necesita la existencia de un disolvente ionizante en contacto con un metal. Por ello es tan intensa en lugares húmedos. El metal se oxidará espontáneamente actuando como *ánodo* de un proceso electrolítico. Nos haremos una idea del mecanismo básico de la corrosión mediante el ejemplo siguiente:

Tomemos un trozo de cinc y otro de cobre *unidos* y sumerjámoslos en una disolución acuosa de un ácido. Hemos formado así una pila galvánica *en cortocircuito*, ya que el contacto directo cinc-cobre equivale a un circuito externo de resistencia nula. El **Zn** se disuelve formando iones Zn^{2+} y sobre el **Cu** se descargan los iones hidronio. En general, se disuelve el metal *menos noble*, que actúa como *ánodo*. Habida cuenta de que los metales y aleaciones utilizados en la práctica no son homogéneos, sino que forman como un mosaico de *granos* o cristales diversos, se pueden formar *pilas locales*, en cuyos ánodos se producirá la corrosión.

Se comprende que la f.e.m. de las pilas locales es fundamental en los fenómenos de corrosión, la cual será tanto más intensa cuanto mayor sea la f.e.m. La sobreten-sión de hidrógeno sobre el metal más noble del par dificulta la co-rrosión, ya que disminuye la co-rriente de cortocircuito. En cam-bio, la acidez de la disolución fa-vorece la corrosión, al aumentar la actividad del ión hidronio y con ella el potencial de reducción del hidrógeno; por esta causa interesa frecuentemente elevar el **pH** de la disolución. La presión del hidró-geno gaseoso actúa en sentido contrario; a ello se debe, entre otras causas, la influencia nociva de los oxidantes y, en particular, del oxígeno del aire ambiente, que oxidan el hidrógeno que pueda formarse.

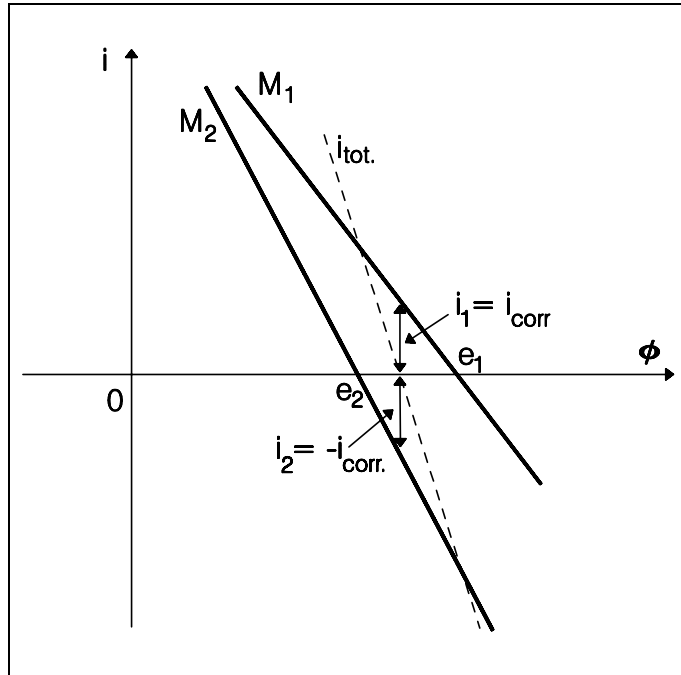


Figura 10.8.1

Estos fenómenos se pueden estudiar mediante la construcción de la figura 10.7.1, del modo que se representa en la figura 10.8.1. Consideremos dos metales diferentes **M₁** y **M₂**, puestos en contacto eléctrico. Si los introducimos en una disolución acuosa, se forman los correspondientes electrodos metal-ión, cuyos potenciales de reducción respectivos son e₁ y e₂. Como los dos metales están en contacto, supondremos que el potencial electrostático φ es prácticamente el mismo para ambos. Si e₂ < e₁ e inicialmente es φ < e₂, se producirá la reducción espontánea de los cationes de ambos, con lo que los electrodos se cargarán positivamente e irá subiendo φ. Cuando se sitúe φ entre e₂ y e₁, se invierte la i₂ y el metal **M₂** empezará a oxidarse o corroerse, mientras que prosigue la reducción sobre **M₁**, que es el más noble del par. Finalmente se estabiliza φ a un valor tal que i₁ = -i₂ = i_{corr.}, para el cual la i_{tot.} resultante se anula.

La construcción de la figura 10.8.1 se puede aplicar también a un metal único, sobre el que pueda producirse la oxidación-reducción del hidrógeno. Si se trata de un metal con potencial de reducción negativo, M_1 representará el electrodo de H_2 y M_2 el metal en cuestión, que se corroería espontáneamente al ser oxidado por los iones hidronio. En la figura 10.8.1 se evidencia que toda disminución de e_1 reduce i_{corr} . Cuando se aumenta el **pH** de la disolución, disminuye el potencial de reducción e_1 del electrodo de hidrógeno y se acerca a e_2 , con lo que se reduce i_{corr} y se retarda la corrosión.

A continuación vamos a recorrer brevemente algunos de los principales tipos de corrosión, que nos servirán para aplicar los conceptos precedentes.

a) Corrosión de contacto, o galvánica. Se produce cuando dos metales diferentes se ponen de alguna forma en contacto eléctrico a la vez que están expuestos a la acción de una disolución iónica. Es frecuente que se formen pares de este tipo cuando una canalización hidráulica de cobre se conecta con otra de hierro. Se dará una situación del tipo representado en la figura 10.8.1, con el hierro en el papel del metal menos noble M_2 . El hierro se oxidará espontáneamente, cediendo electrones al cobre. Como la disolución no tendrá usualmente una concentración apreciable de iones Cu^{2+} , los iones que se reducirán serán los H_3O^+ , sobre todo si es ligeramente ácida. Esta reducción se traducirá en la formación de H_2 sobre la superficie de ambos metales. La presencia del cobre aumenta, pues, el área sobre la que se forma hidrógeno; por tanto, a una misma densidad de corriente i_{corr} , corresponderá una corriente eléctrica mayor y una mayor velocidad de corrosión del hierro.

b) Corrosión uniforme. Tiene lugar cuando los ánodos de las pilas locales están cambiando continuamente de posición, de una forma aleatoria, de modo que el ataque resulta progresar uniformemente sobre toda la superficie afectada. Se produce así un adelgazamiento progresivo de las estructuras metálicas o de las paredes de los depósitos. Como la densidad de corriente de corrosión es fácil de determinar experimentalmente, se puede calcular la velocidad de pérdida de materia y sobredimensionar los espesores metálicos en la cuantía necesaria para los años de servicio que se precisen.

c) Corrosión por picaduras. Es mucho más perniciosa que la anterior y se presenta cuando los ánodos locales permanecen fijos. Se producen así pequeñas cavidades en las que progresa rápidamente la pérdida de materia hasta provocar la perforación o la ruptura. Es casi imposible prever sus efectos teóricamente y la única forma práctica de combatirla es la prevención con alguno de los métodos que veremos en el § 10.9.

d) Corrosión intergranular. Cuando los metales o las aleaciones solidifican al enfriarse, se forman cristales, que dejan entre ellos unas zonas intersticiales, menos estables y más propensas, por ello, a la corrosión. El gran peligro radica en que basta que se disuelvan cantidades de materia relativamente pequeñas para que se desagreguen los cristales y se originen grandes grietas o incluso el desmoronamiento de zonas completas.

e) Corrosión selectiva. Es de carácter local, como las dos precedentes, pero ahora se debe al ataque del componente menos noble de una aleación. Un ejemplo muy conocido es el *descincado* de los latones (aleaciones cobre-cinc).

f) Corrosión de concentración. En este caso, el carácter localizado obedece a heterogeneidades en la disolución en contacto con el metal. Puede presentarse en los lugares en que la disolución queda estancada, tales como hendiduras o grietas. Es frecuente que se asocie con picaduras del tipo c) y ambas formas se favorecen mutuamente.

g) Corrosión bajo tensiones mecánicas. A consecuencia de un reparto desigual de los esfuerzos mecánicos, pueden formarse pilas locales con la consiguiente corrosión. En el caso en que se trate de esfuerzos cíclicos o alternativos repetidos, se puede producir la llamada *corrosión bajo fatiga*, en forma de grietas en las regiones de concentración de esfuerzos.

h) Corrosión por erosión. Como hemos visto en el § 10.7, muchas veces los metales quedan protegidos por los mismos productos de corrosión formados en su superficie. Esta protección puede no ser total, pero cuando menos retarda el progreso de la corrosión. Desgraciadamente, si hay turbulencia, agitación fuerte, grandes velocidades relativas, rozamientos, etc..., puede estar destruyéndose continuamente la capa protectora y facilitarse la corrosión. Se presenta con facilidad en máquinas y accesorios hidráulicos. La *cavitación*, que consiste en la promoción y aplastamiento bruscos y repetidos de burbujas de vapor en regiones de baja presión, produce erosiones muy fuertes, que pueden ser agravadas notablemente por una corrosión simultánea.

§ 10.9.- Prevención de la corrosión

Mediante una aplicación juiciosa de lo expuesto en este capítulo, se puede impedir o, al menos, retardar la corrosión. Son muchos los recursos que pueden emplearse. Vamos a recorrer brevemente los principales.

a) Empleo de metales de alta pureza para impedir la formación de pilas locales. No es muy corriente, salvo cuando se hace en forma de *recubrimientos*, como veremos enseguida.

b) Protección catódica, consistente en disponer las cosas de modo que las partes que se han de proteger actúen como cátodos en el proceso electrolítico. Esto se logra de dos formas:

- Mediante ánodos auxiliares conectados a un generador eléctrico adecuado, de manera que se cierre el circuito a través de la disolución agresiva y de los elementos protegidos. Éstos actuarán como cátodo, sobre el que descargarán cationes, tales como el hidronio. El generador eléctrico deberá controlarse de modo que la corriente circule siempre en el sentido que corresponda al proceso catódico sobre la estructura protegida.

- Con *ánodos de sacrificio*, de un metal con potencial de reducción muy negativo, tal como el magnesio, que actuará como el metal menos noble M_2 de la figura 10.8.1, sin necesidad de la aplicación de ningún potencial eléctrico externo.

La protección catódica se emplea frecuentemente y con gran eficacia para tuberías, depósitos y pilares metálicos.

c) Pasivación o pasivado, mediante la formación de una fina capa protectora de productos de oxidación. Las reacciones de corrosión dan lugar a productos que pueden disolverse en la fase líquida, precipitar, desprenderse hacia la atmósfera o depositarse en forma de una capa delgada de óxidos sobre la superficie metálica, como se vio, por ejemplo, en el § 10.7. Esta capa puede ser prácticamente invisible, pero lo suficientemente compacta, adherente y resistente, que aísla el metal de su entorno e impide o retarda muy considerablemente la corrosión. La protección se mantendrá eficaz mientras la capa resista la acción del ambiente. La presencia de iones cloruro, por ejemplo, en la disolución puede perforarla localmente y permitir corrosión por picaduras.

La pasivación puede producirse por tres mecanismos principales:

- *Protección anódica*, que consiste en someter el metal protegido a un potencial eléctrico superior a su *potencial de Flade*, para situarlo dentro del intervalo pasivo de la figura 10.7.2 y producir así una *pasivación electroquímica*. Este método es muy adecuado para la protección de tanques o depósitos de acero que contengan disoluciones ácidas. El generador eléctrico deberá ahora controlarse de modo que el metal protegido se encuentre siempre al potencial adecuado (regulación *potenciostática*).

- *Pasivación química*, obtenida mediante oxidantes adecuados, tales como cromatos o fosfatos, fundamento de los procesos de *cromatado* o *fosfatado*.

- *Autopasivación*, que se produce, por ejemplo, por la adición de cromo y otros metales al hierro, para obtener *aceros inoxidable*s. Estos aceros poseen la cualidad de formar espontáneamente una capa protectora oxidada invisible.

d) Recubrimientos metálicos, por aplicación de un metal o aleación convenientemente escogidos. El recubrimiento se puede realizar por inmersión en caliente, depósito electrolítico, metalización por pulverización, etc... Si, por ejemplo, se recubre hierro con cinc o cadmio, como éstos son menos nobles que el hierro, se inicia la corrosión en ellos, pero se pasivan químicamente y se detiene prácticamente el proceso. Si en algún punto quedase el hierro al descubierto, actuaría como cátodo (metal M_1 en la figura 10.8.1) y no se disolvería.

En cambio, si se recubriera el hierro con estaño, más noble, la protección sería eficaz en tanto que no se rompa la continuidad del revestimiento; en donde ocurra tal cosa, el hierro será atacado rápidamente al actuar como ánodo (metal M_2 en la figura 10.8.1). Este fenómeno se puede apreciar en las piezas de acero niqueladas o cromadas; cuando la capa protectora se perfora, se produce inmediatamente una picadura de corrosión local en la pieza protegida.

e) Revestimientos protectores inertes, que pueden ser:

- *Inorgánicos*, tales como *esmaltes vítreos*, que se aplican en horno a elevadas temperaturas, o *cementos*, que se emplean en frío.
- *Orgánicos*, que pueden ser *lacas*, *pinturas* o *esmaltes*, o películas de *plásticos* o *resinas sintéticas*.

El *aluminio anodizado* constituye un ejemplo muy interesante del empleo combinado de dos recursos de protección. Como se indicó en el § 10.7, mediante pasivación electroquímica se recubre de una capa de alúmina incolora microporosa, que se *sella* con una laca adecuada. Esta laca, además de completar la protección al establecer una barrera compacta, puede dar al recubrimiento colores o aspectos muy variados.

f) Corrección de la composición de la disolución agresiva. Muchas veces no es posible añadir sustancias químicas a la fase líquida, bien porque su composición no deba alterarse, o por los efectos tóxicos o contaminantes a que pudiera dar lugar. Hay casos en que sí puede hacerse, como en fluidos térmicos o refrigerantes que se utilicen en *circuito cerrado*. Así ocurre, por ejemplo, con el agua de refrigeración de los motores de automoción y con el agua de calderas de las centrales térmicas. Se emplean corrientemente *pasivantes químicos*, que actúan como se ha descrito en c), e *inhibidores orgánicos*, que se adsorben fácilmente sobre las superficies metálicas y retardan los procesos electroquímicos.