

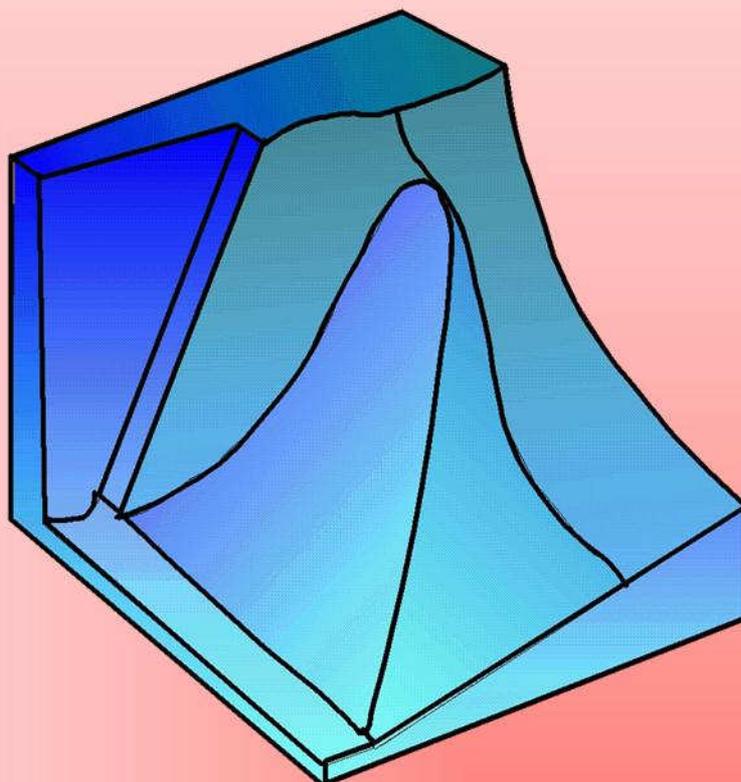


**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA  
DE MADRID  
E.T.S. INGENIEROS DE MINAS**



**Departamento de Ingeniería Química  
y Combustibles**

---



# **TERMODINÁMICA QUÍMICA I**

---

**José María Montes Villalón  
Javier García Torrent**

**3ª edición  
Madrid, 2007**



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

# **TERMODINÁMICA QUÍMICA I**

**José M<sup>a</sup> Montes Villalón**  
**Javier García Torrent**

**3<sup>a</sup> Edición**  
**Madrid, 2007**

# ÍNDICE

<u>Capítulo</u>	<u>Materia</u>	<u>Página</u>
<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	1.1
	1.1. Objetivos y base previa	1.1
	1.2. Coeficientes termoelásticos	1.2
	1.3. Convenios de signos para los flujos energéticos	1.4
	1.4. Expresiones termodinámicas de las capacidades caloríficas	1.6
	1.5. Estudio termodinámico de los gases ideales	1.8
<b>2</b>	<b>TERMOQUÍMICA</b>	2.1
	2.1. Efectos caloríficos de los procesos químicos	2.1
	2.2. Avance de reacción	2.4
	2.3. Calores de reacción. Ley de Hess	2.7
	2.4. Calores de formación	2.8
	2.5. Calores de combustión	2.11
	2.6. Calores de transformación	2.13
	2.7. Variación del calor de reacción con la temperatura	2.14
<b>3</b>	<b>CONSECUENCIAS Y APLICACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO</b>	3.1
	3.1. Cálculo de entropías	3.1
	3.2. Cambios entrópicos	3.3
	3.3. Entropía, equilibrio e irreversibilidad	3.5
	3.4. Entropía y desorden	3.6
	3.5. Homogeneidad, equilibrio y reversibilidad	3.7
<b>4</b>	<b>FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y EQUILIBRIO</b>	4.1
	4.1. Trabajo máximo. Energía libre y entalpía libre	4.1
	4.2. Condiciones de equilibrio	4.3
	4.3. Relaciones entre las funciones termodinámicas	4.7
	4.4. Manipulaciones matemáticas	4.10

<b>5</b>	<b>EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS</b>	<b>5.1</b>
	5.1. Sistemas heterogéneos	5.1
	5.2. Sistemas homogéneos abiertos. Funciones molares parciales	5.2
	5.3. Ecuaciones termodinámicas generalizadas	5.5
	5.4. Condiciones de equilibrio. Teorema de Gibbs	5.8
	5.5. Ecuaciones termodinámicas en sistemas heterogéneos	5.12
	5.6. Regla de las fases	5.13
<b>6</b>	<b>CUERPOS PUROS</b>	<b>6.1</b>
	6.1. Generalidades	6.1
	6.2. Diagramas de equilibrio	6.2
	6.3. Ecuación de Clapeyron	6.4
	6.4. Equilibrios líquido-vapor	6.6
	6.5. Gases reales	6.8
	6.6. Ecuaciones de estado de los gases reales	6.9
	6.7. Estados correspondientes	6.12
<b>7</b>	<b>SISTEMAS BINARIOS</b>	<b>7.1</b>
	7.1. Introducción	7.1
	7.2. Funciones molares parciales binarias	7.4
	7.3. Diagramas de entalpía libre	7.6
	7.4. Estados de equilibrio	7.8
	7.5. Equilibrios sólido-líquido con solubilidad completa en estado sólido	7.10
	7.6. Equilibrios sólido-líquido con solubilidad parcial en estado sólido	7.13
	7.7. Equilibrios sólido-líquido con insolubilidad total en estado sólido	7.18
	7.8. Fases intermedias	7.18
	7.9. Otros equilibrios binarios	7.22

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### § 1.1.- Objetivos y base previa

El objetivo fundamental de esta Asignatura es capacitar para la aplicación de los recursos de la Termodinámica a los problemas de Ciencias de la Tierra, Laboreo de Minas, Ciencia de Materiales y Metalurgia, Ingeniería Energética e Ingeniería Ambiental. En estos campos de actividad es frecuente encontrarse con fenómenos de naturaleza química, cuyo tratamiento termodinámico requiere la aplicación del conjunto de conceptos y métodos que constituyen la llamada *Termodinámica Química*.

La Termodinámica Química proporciona la base necesaria para todas las aplicaciones, tanto de carácter físico como químico, que se van a ir realizando este curso y los sucesivos, así como en el ejercicio de la profesión.

El estudio de esta Asignatura requiere el conocimiento previo de los siguientes conceptos fundamentales:

- Sistema y ambiente.
- Sistemas abiertos, cerrados y aislados.
- Propiedades intensivas y extensivas.
- Sistemas homogéneos y heterogéneos.
- Estado de un sistema. Equilibrio termodinámico.
- Equilibrio térmico. Principio Cero.
- Temperatura empírica y temperatura absoluta.
- Ecuación de estado.
- Transformaciones y sus clases.

- Intercambios energéticos. Trabajo y calor.
- Primer Principio. Energía interna y entalpía.
- Capacidades caloríficas.
- Reversibilidad e irreversibilidad.
- Procesos casi-estáticos.
- Segundo Principio. Entropía.
- Enunciados de Planck y de Clausius.
- Entropía y equilibrio.
- Temperatura termodinámica.

Toda deficiencia que pudiera existir deberá ser remediada cuanto antes con la ayuda de la bibliografía básica que se indica en el Programa de la Asignatura.

## § 1.2.- Coeficientes termoelásticos

Como es sabido, *el estado termodinámico de un sistema homogéneo cerrado, químicamente inerte y en equilibrio, queda determinado por su composición química, su cantidad de materia (o su masa) y dos funciones de estado independientes*. Más adelante, en el § 4.3, volveremos sobre esta cuestión.

A consecuencia de esto, entre las tres funciones de estado **T**, **p** y **V** del sistema ha de existir una relación funcional

$$\phi(T,p,V) = 0, \quad (1.2.1)$$

que es una *ecuación de estado* del sistema. Gracias a ella, conocidas dos funciones de estado, que se toman como *variables*, queda determinada la tercera como *función* de las dos primeras. A la ecuación (1.2.1) corresponderá una superficie en el espacio (T, p, V); si se corta dicha superficie mediante planos **T = Cte.**, **p = Cte.** o **V = Cte.**, se obtienen curvas llamadas, respectivamente, *isotermas*, *isobaras* o *isocoras*.

Mediante la ecuación de estado se pueden calcular unos coeficientes, denominados *coeficientes termoelásticos*, de uso frecuente y susceptibles de determinación experimental. Son éstos los siguientes:

*Coefficiente de dilatación isobaro:*

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.2.2)$$

*Coefficiente piezotérmico isocoro:*

$$\beta_v \equiv \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (1.2.3)$$

*Coefficiente de compresibilidad isoterma:*

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2.4)$$

Conviene advertir que, al derivar parcialmente en Termodinámica, se indican explícitamente, mediante subíndices, las variables que permanecen constantes en la derivación. Ahora puede parecer trivial esta adición, pero más adelante comprobaremos que, en general, es necesaria para evitar confusiones.

El Cálculo Diferencial indica que los tres coeficientes anteriores no son independientes, tal como vamos a recordar a continuación. Sean tres variables  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$ , ligadas por una relación funcional

$$\phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0, \quad (1.2.5)$$

que determina una cualquiera de las tres variables como función implícita de las dos restantes. Tomemos, por ejemplo,

$$\mathbf{z} = \mathbf{z}(\mathbf{x}, \mathbf{y}). \quad (1.2.6)$$

Si se mantiene  $\mathbf{z}$  constante,  $\mathbf{y}$  resulta ser función implícita de  $\mathbf{x}$ . Para determinar  $(\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{x})_z$  a partir de (1.2.6), bastará derivarla parcialmente respecto de  $\mathbf{x}$ , con  $\mathbf{z}$  constante:

$$0 = \left( \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{x}} \right)_y + \left( \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{y}} \right)_x \left( \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}} \right)_z \quad (1.2.7)$$

Como además  $(\partial \mathbf{z} / \partial \mathbf{x})_y = 1 / (\partial \mathbf{x} / \partial \mathbf{z})_y$  y  $(\partial \mathbf{z} / \partial \mathbf{y})_x = 1 / (\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{z})_x$ , podemos dar a (1.2.7) las formas equivalentes que siguen:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y = -1 \quad (1.2.8)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X}{\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y} . \quad (1.2.9)$$

Las fórmulas (1.2.7), (1.2.8) y (1.2.9) expresan la *derivación implícita*, ya conocida por el Cálculo Diferencial. Esta relación, muy aplicada en Termodinámica, vamos a emplearla por primera vez con los coeficientes termoelásticos.

Si, en (1.2.7), sustituimos  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  por  $(\mathbf{T}, \mathbf{p}, \mathbf{V})$ , resulta

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 . \quad (1.2.10)$$

Al aplicar las definiciones (1.2.2), (1.2.3) y (1.2.4) y operar, resulta

$$\alpha_p = p\beta_V \chi_T , \quad (1.2.11)$$

que permite determinar uno cualquiera de los coeficientes termoelásticos a partir de los otros dos.

### § 1.3.- Convenios de signos para los flujos energéticos

Actualmente es frecuente que, por coherencia formal, se traten idénticamente todos los flujos de energía entre un sistema y su ambiente, tanto en forma de calor como en forma de trabajo. Si se considera *positiva* toda *energía entrante* en el sistema, el Primer Principio de la Termodinámica se escribirá de la forma siguiente:

$$\Delta U = Q_e + W_e, \quad (1.3.1)$$

en donde  $Q_e$  y  $W_e$  son respectivamente el *calor entrante en el sistema* y el *trabajo realizado sobre el sistema*.

En una situación concreta dada, nada impide tomar los sentidos de referencia que convengan, sin más que tener presente que *energía entrante positiva es igual a energía saliente negativa* y a la inversa.

Por ejemplo, en ingeniería mecánica es usual tomar como sentidos de referencia el calor entrante en el sistema  $Q = Q_e$  y el trabajo realizado por éste  $W = -W_e$ . En este caso, (1.3.1) se convierte en

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.3.2)$$

Este es el convenio que vamos a seguir habitualmente en esta asignatura, por ser el que se aplicará con más frecuencia en cursos sucesivos.

En ingeniería química, en cambio, los sentidos de referencia podrían ser calor saliente  $q = -Q_e$  y trabajo entrante  $W_e$ . Entonces

$$\Delta U = -q + W_e. \quad (1.3.3)$$

En general, una vez fijados los sentidos de referencia, es fácil realizar la formulación correcta. Consideremos, por ejemplo, un sistema que *toma* el calor  $Q_1$  de un manantial **1**, *cede* el calor  $Q_2$  a un manantial **2** y *realiza* un trabajo  $W$ . Se verifica

$$Q_e = Q_1 - Q_2 \quad (1.3.4)$$

$$W_e = -W, \quad (1.3.5)$$

luego (1.3.1) nos conduce a

$$\Delta U = Q_e + W_e = Q_1 - Q_2 - W. \quad (1.3.6)$$

Lo importante en todos los casos es identificar correctamente *el sentido físico* de cada flujo energético como entrante o saliente. El *signo* concreto con que aparezca en los cálculos dependerá del *sentido de referencia* que se haya tomado para cada flujo. Gráficamente, al dibujar un sistema, se indicará siempre el sentido de referencia de cada flujo energético mediante una flecha; será positivo todo flujo que se produzca en el mismo sentido de la flecha y negativo en caso contrario. Para facilitar los cálculos, el sentido de referencia se suele hacer coincidir con el que se espera que tenga realmente el flujo, de modo que se maneje el menor número posible de cantidades negativas.

## § 1.4.- Expresiones termodinámicas de las capacidades caloríficas

Consideremos un sistema homogéneo cerrado en equilibrio, que no pueda realizar otro trabajo que el de expansión o compresión. Para todo proceso elemental se verificará

$$\delta W = pdV, \quad (1.4.1)$$

en donde el trabajo elemental  $\delta W$  no es una diferencial total exacta. En efecto, el trabajo realizado en un cierto proceso, entre dos estados extremos **1** y **2**,

$$W = \int_1^2 \delta W, \quad (1.4.2)$$

resultará depender del proceso concreto seguido y no sólo de los estados extremos. Para el volumen, en cambio, por ejemplo,

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1 \quad (1.4.3)$$

no depende del camino seguido, sino sólo de los estados extremos. Por tanto,  $dV$  es *diferencial total exacta*. En lo sucesivo las diferenciales totales exactas irán identificadas por el operador "**d**" y las que no lo sean, por el símbolo "**δ**".

El Primer Principio estipula que

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (1.4.4)$$

en donde se aprecia que  $dU$  es diferencial total exacta y  $\delta Q$  y  $\delta W$  no lo son. Al aplicar (1.4.1), resulta

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (1.4.5)$$

Supongamos ahora que el proceso en cuestión es *isocoro*. Entonces  $dV = 0$  y (1.4.5) se reduce a

$$\delta Q_V = [dU]_V. \quad (1.4.6)$$

Como se trata de un sistema homogéneo cerrado en equilibrio, su estado dependerá de sólo dos variables independientes. Si tomamos el par **(T,V)**, podemos desarrollar (1.4.6) como sigue:

$$\delta Q_V = [dU]_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.4.7)$$

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

$$C_v \equiv \frac{\delta Q_v}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v . \quad (1.4.8)$$

Análogamente, para un proceso *isobaro*, de (1.4.5) se desprende que

$$\delta Q_p = [dU + pdV]_p = [d(U+pV)]_p = [dH]_p , \quad (1.4.9)$$

ya que, por definición de *entalpía H*,

$$H \equiv U + pV . \quad (1.4.10)$$

Ahora tomamos **(T,p)** como variables independientes:

$$\delta Q_p = [dH]_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.4.11)$$

y la *capacidad calorífica a presión constante* será

$$C_p \equiv \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (1.4.12)$$

Las expresiones (1.4.8) y (1.4.12) determinan  $C_v$  y  $C_p$  como *funciones de estado extensivas* del sistema considerado. En ellas se aprecia una dualidad muy frecuente en Termodinámica: En las transformaciones isobaras la **H** tiene un papel análogo al de la **U** en las isocoras.

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

## § 1.5.- Estudio termodinámico de los gases ideales

Denominaremos *gas ideal* a todo aquél que verifica:

a) La ecuación de estado

$$pV = nRT, \quad (1.5.1)$$

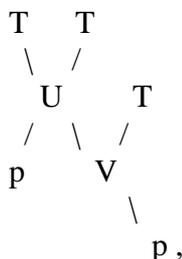
en donde **n** es el número de moles del gas y **R** es la *constante de los gases*, constante universal cuyo valor en el Sistema Internacional es  $8,3144 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , aproximadamente igual a  $2 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

b) La condición termodinámica

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (1.5.2)$$

que indica que la energía interna del gas ideal no se altera cuando varía su volumen si su temperatura permanece constante.

La derivada parcial (1.5.2) se ha tomado en el plano (**T,V**). Si pasamos al plano (**T,p**) mediante el sencillo cambio de variables siguiente



se verificará

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (1.5.3)$$

Las fórmulas (1.5.2) y (1.5.3) expresan la *Ley de Joule*: *La energía interna de una cantidad fija de un gas ideal, químicamente inerte, no depende de su volumen ni de su presión y es sólo función de su temperatura*. Como consecuencia inmediata de esta ley, podemos dar a la expresión (1.4.8) de  $C_V$  la forma

$$C_V = \frac{dU}{dT} , \quad (1.5.4)$$

sustituyendo la derivada parcial por una derivada ordinaria, ya que ahora **U** sólo es función de **T**. Por lo tanto, *la capacidad calorífica isocora de un gas ideal es función sólo de su temperatura y es igual a la derivada ordinaria o total de la energía interna respecto de la temperatura.*

En cuanto a la entalpía **H**, según su definición (1.4.10) y la ecuación de estado (1.5.1), verifica

$$H \equiv U + pV = U + nRT \quad (1.5.5)$$

y, como **U** sólo depende de **T**, resulta que **H** también es función sólo de **T**, (1.4.12) tomará la forma

$$C_p = \frac{dH}{dT} , \quad (1.5.6)$$

análoga a (1.5.4).

Si derivamos (1.5.5), obtenemos

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR = C_V + nR \quad (1.5.7)$$

y, refiriéndonos a un mol de gas,

$$C_p - C_V = R , \quad (1.5.8)$$

que expresa la *Ley de Mayer: La diferencia entre los calores molares isobaro e isocoro de todo gas ideal es igual a la constante universal R*. Hay que advertir que esto sólo se verifica para un gas ideal. En Termodinámica Química II se deducirá una expresión más general de  $C_p - C_V$ , válida para una sustancia cualquiera, que comprenderá (1.5.8) como caso particular.

Los cálculos de los cambios de energía interna y entalpía de un gas ideal, *sin reacción química*, se realizan fácilmente por integración de (1.5.4) y (1.5.6):

$$U_2 = U_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = U_1 + n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1.5.9)$$

$$H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = H_1 + n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1.5.10)$$

Finalmente, vamos a analizar las transformaciones isotermas y las adiabáticas en gases ideales.

Cuando un gas ideal experimenta una *transformación física isoterma* elemental, la Ley de Joule indica que la energía interna **U** permanece constante. En consecuencia, al aplicar el Primer Principio obtenemos, si el proceso es reversible,

$$\delta Q = \delta W = p dV \quad (1.5.11)$$

y si eliminamos **p** con la ayuda de la ecuación de estado (1.5.1),

$$\delta Q = \delta W = nRT \frac{dV}{V} \quad (1.5.12)$$

Al integrar entre el estado inicial **1** y el final **2**, resulta

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.5.13)$$

Analicemos, por último, una *transformación física adiabática* elemental de un gas ideal. Entonces es  $\delta Q = 0$  y, si el proceso es reversible, el Primer Principio impone que

$$dU = -\delta W = -p dV \quad (1.5.14)$$

y por aplicación de (1.5.4.),

$$dU = nC_V dT = -\delta W, \quad (1.5.15)$$

que permite expresar el trabajo elemental  $\delta W$  en función de **dT**.

Por integración se obtiene el trabajo entre dos estados **1** y **2**:

$$W = -\Delta U = U_1 - U_2 = -n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1.5.16)$$

Para obtener una ecuación que ligue **V** y **T**, aplicamos (1.5.15) en (1.5.14):

$$nC_V dT + p dV = 0 \quad (1.5.17)$$

y eliminamos **p**, como antes, mediante la ecuación de estado (1.5.1):

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.5.18)$$

Esta es la ecuación diferencial de la transformación. Para facilitar su integración, supondremos que **C<sub>V</sub>** permanece constante. Con esta hipótesis la integración entre dos estados **1** y **2** es inmediata:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (1.5.19)$$

Ahora bien, según la Ley de Mayer (1.5.8),

$$R = C_p - C_V = C_V(C_p/C_V - 1) = C_V(\kappa - 1), \quad (1.5.20)$$

en donde hemos introducido el llamado *índice adiabático* del gas:

$$\kappa \equiv C_p/C_V, \quad (1.5.21)$$

que, evidentemente, es siempre mayor que la unidad. Con este recurso, (1.5.19) toma la forma

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + (\kappa - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0, \quad (1.5.22)$$

o también

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} \quad (1.5.23)$$

y al eliminar **T** con la ayuda de la ecuación de estado (1.5.1),

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa. \quad (1.5.24)$$

Estas dos fórmulas son expresiones de la *Ley de Poisson*, que gobierna las transformaciones adiabáticas reversibles en gases ideales químicamente inertes.

## CAPÍTULO 2

# TERMOQUÍMICA

### § 2.1.- Efectos caloríficos de los procesos químicos

La *Termoquímica* aplica el Primer Principio de la Termodinámica al estudio de los balances energéticos de los procesos químicos. Es una herramienta fundamental en toda disciplina que se ocupe de procesos fisicoquímicos y sus efectos caloríficos, como *Tecnología de Combustibles, Generadores y Motores Térmicos, Metalurgia, Operaciones Básicas de Procesos*, etc.

Desde los procesos biológicos más elementales a escala celular hasta las más complejas reacciones de una industria química de última generación, todo sistema que sufre transformaciones fisicoquímicas puede experimentar una variación en su contenido energético. Tales variaciones dan lugar a intercambios energéticos con el ambiente. Salvo que se dispongan las cosas especialmente (por ejemplo, procesos de oxidación-reducción en una pila eléctrica), lo más usual es que el único tipo de trabajo que pueda realizarse durante una reacción química sea de expansión o compresión, debido a los cambios de volumen que puedan acompañarla. En todo lo que sigue supondremos que se dan estas circunstancias.

Las reacciones químicas espontáneas que desprenden calor son, con mucho, las más frecuentes. Con fines prácticos, es preferible manejar cantidades positivas, por lo que en los cálculos termoquímicos se suele tomar como sentido de referencia el del calor saliente  $q = -Q_e$  para los flujos caloríficos, tal como anticipábamos en el § 1.3.

Si la transformación tiene lugar a *volumen constante*, el trabajo realizado será nulo y de (1.3.3) se desprende que

$$q_v = -\Delta U \quad (V = \text{Cte.}), \quad (2.1.1)$$

es decir, el *calor cedido a volumen constante* viene dado por la *disminución de la energía interna* del sistema, que es una función termodinámica de estado.

De forma similar, si la transformación ocurre a presión constante, de acuerdo con el Primer Principio se verificará:

$$\begin{aligned} Q_p &= -q_p = \Delta U + \int p dV = \dots \\ \dots &= \Delta U + p \int dV = \Delta U + p \Delta V . \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

Pero, si recordamos la definición (1.4.10) de entalpía,

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (p = \text{Cte.}) \quad (2.1.3)$$

y al sustituir en (2.1.2),

$$q_p = -\Delta H \quad (p = \text{cte.}), \quad (2.1.4)$$

que indica que el *calor cedido a presión constante* es igual a la *disminución de la entalpía* del sistema, que es otra función termodinámica de estado.

Las fórmulas (2.1.1) y (2.1.4) ponen de manifiesto que los efectos caloríficos a volumen constante o a presión constante no dependen del camino concreto seguido por la transformación, sino *sólo de los estados inicial y final*.

Lo más frecuente es que las reacciones transcurran a presión constante, de manera que habitualmente emplearemos los cambios entálpicos para expresar las transferencias de calor.

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

$$\Delta H = H_p - H_R \quad (2.1.5)$$

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

Si una reacción, *exotérmica* a presión y temperatura constantes, se produjera en *condiciones adiabáticas* y a presión constante, como la transferencia de calor sería nula, (2.1.5) indica que  $H_p = H_R$ . Dado que a temperatura constante era  $H_p < H_R$ , la temperatura de los productos tendrá que ser *mayor* que la inicial de los reactivos, en la medida que sea necesaria para lograr la igualación de entalpías. Evidentemente, con una reacción endotérmica ocurriría lo contrario.

En todo lo que sigue, salvo indicación expresa en sentido contrario, supondremos que las reacciones se desarrollan *a temperatura constante* o, más estrictamente, que las temperaturas iniciales y finales son iguales.

A la hora de realizar cálculos termoquímicos es muy frecuente encontrar datos de calores de reacción a volumen constante, pues muchas determinaciones experimentales en laboratorio se realizan en bombas calorimétricas de volumen constante. Dado que lo normal es que los procesos y reacciones tengan lugar a presión constante, es necesario investigar qué relación existe entre  $\Delta H$  y  $\Delta U$ .

La entalpía y la energía interna de una sustancia se diferencian en el término  $pV$ . En una reacción  $\Delta H$  y  $\Delta U$  difieren en el valor que toma la cantidad  $pV$  para los productos y los reactivos, de forma que  $q_p$  y  $q_v$  no son, en general, iguales porque el sistema puede realizar trabajo sobre su entorno durante el transcurso de una reacción cuando ésta tiene lugar a presión constante, pero no a volumen constante. Tal como se aprecia en la figura 2.1.1, hay que tener presente que los estados finales a que se llega, desde un mismo estado inicial **1**, son diferentes (**2** ó **3**) según que se proceda a presión constante o a volumen constante, y que  $\Delta H_p$  y  $\Delta U_v$  se refieren, en rigor a procesos distintos. En el caso particular de que todos los reactivos y productos sean *gases ideales*, como vimos en el § 1.5, sus energías internas y entalpías sólo dependen de la temperatura, luego  $H_2 = H_3$  y  $U_2 = U_3$ . Por tanto,  $\Delta H_p = \Delta H_v$  y  $\Delta U_p = \Delta U_v$  y verificará formalmente (2.1.3), aunque la  $\Delta H$  y la  $\Delta U$  que figuran en ella se refieran a dos transformaciones diferentes. En los cuerpos *sólidos o líquidos*, como son muy poco compresibles, las diferencias de presión usuales entre los estados **2** y **3** no afectarán apreciablemente a  $U$  ni a  $H$  y se producirá muy aproximadamente la misma situación anterior.

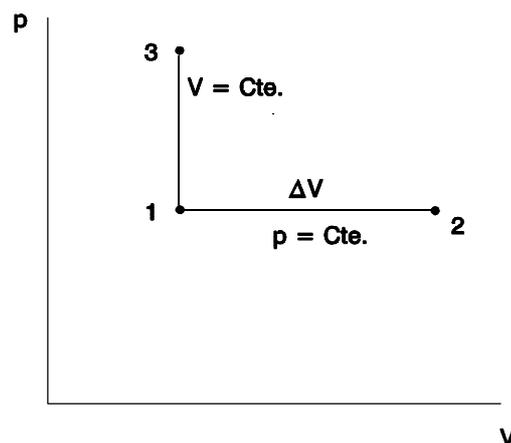


Figura 2.1.1

Las consideraciones anteriores permiten determinar la relación existente entre los calores de reacción en algunos casos particulares, que son, además, los más frecuentes:

a) Reacciones entre sólidos o líquidos.- Los cambios de volumen son tan pequeños que, por lo general,  $|p\Delta V| \ll \Delta U$  y (2.1.3) se reduce a  $\Delta H = \Delta U$  con una excelente aproximación en la mayoría de los casos.

b) Reacciones entre gases ideales.- De acuerdo con su ecuación de estado,

$$p\Delta V = RT\Delta n \quad (2.1.6)$$

con  $T$  y  $p$  constantes.  $\Delta n$  representa el cambio en la cantidad de materia del sistema a consecuencia de la reacción. Al aplicar (2.1.6) en (2.1.3), resulta

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n, \quad (2.1.7)$$

que da la respuesta al problema planteado.

c) Reacciones entre gases ideales y sólidos o líquidos.- En este caso,  $\Delta V \approx \Delta V_{\text{gas}}$ , ya que la contribución de los sólidos y líquidos a los cambios de volumen es despreciable. Como  $\Delta V_{\text{gas}}$  verifica (2.1.6), podemos escribir

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gas}}, \quad (2.1.8)$$

en donde  $\Delta n_{\text{gas}}$  se refiere sólo a las sustancias que intervengan en estado gaseoso.

## § 2.2.- Avance de reacción

La representación usual de una reacción tiene la forma siguiente:

$$\sum_j \alpha_j R_j = \sum_k \beta_k P_k, \quad (2.2.1)$$

en donde  $R_j$  y  $P_k$  simbolizan reactivos y productos respectivamente. Podemos dar una forma más compacta y manejable a esta expresión si introducimos unos coeficientes  $\nu$  tales que

$$\left. \begin{array}{l} \nu_j \equiv -\alpha_j \quad \forall j \\ \nu_k \equiv \beta_k \quad \forall k \end{array} \right\} \quad (2.2.2)$$

y representamos reactivos y productos con un símbolo común  $B_i$ . Entonces (2.2.1) se convierte en

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 . \quad (2.2.3)$$

En esta expresión los reactivos se caracterizan por tener coeficientes  $\nu_i$  negativos y los productos por tenerlos positivos. Esto corresponde al hecho de que, cuando la reacción (2.2.1) avanza de izquierda a derecha, se consumen reactivos y se forman productos en proporción a sus respectivos coeficientes estequiométricos. El paso de (2.2.1) a (2.2.3) es muy simple, ya que se limita a cambiar de signo los coeficientes estequiométricos de los reactivos. Hay que observar que los coeficientes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\nu$  son *puros números*, sin dimensiones.

Consideremos ahora una reacción genérica, representada en la forma (2.2.3). Si la reacción experimenta un progreso infinitamente pequeño, habrá proporcionalidad entre las variaciones  $dn_i$  de las cantidades de materia de las especies  $B_i$  y sus coeficientes  $\nu_i$ :

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = \dots = d\xi , \quad (2.2.4)$$

en donde hemos representado el coeficiente de proporcionalidad por  $d\xi$ , que denominaremos *avance elemental de la reacción*. Como las  $dn_i$  se miden en moles y los coeficientes  $\nu_i$  son puros números,  $d\xi$  tendrá las dimensiones del mol. De (2.2.4) se desprende que

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \forall i \quad (2.2.5)$$

y también, al integrar,

$$n_i = n_{i,o} + \int_0^\xi \nu_i d\xi = n_{i,o} + \nu_i \xi , \quad (2.2.6)$$

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

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,o}}{\nu_i} \quad \forall i . \quad (2.2.7)$$

Inicialmente, el *avance de reacción*  $\xi$  es nulo y va aumentando progresivamente conforme avanza la reacción. Conocidas las  $n_{i,o}$  iniciales del sistema, basta con la *única variable*  $\xi$  para *determinar todas las*  $n_i$  mediante (2.2.6).

Supuesto que haya cantidades suficientes de los demás reactivos, el reactivo genérico  $B_i$  se agotará cuando se haga  $n_i = 0$  y de (2.2.7) deducimos que tal cosa ocurrirá cuando

$$\xi = -n_{i,0}/\nu_i = \xi_{\text{lim},i} . \quad (2.2.8)$$

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

$$\xi_{\text{max}} = -n_{\ell,0}/\nu_{\ell} . \quad (2.2.9)$$

Otra magnitud interesante es el *grado de reacción*. Se define éste como

$$\epsilon \equiv \xi/\xi_{\text{max}} . \quad (2.2.10)$$

A consecuencia de esta definición,  $\epsilon$  es un número (adimensional) comprendido entre  $0$  (en el estado inicial) y  $1$  (al agotarse el reactivo limitador). Si sustituimos  $\xi$  por su valor expresado por (2.2.7) (referida al reactivo limitador) y  $\xi_{\text{max}}$  por el que da (2.2.9), obtenemos

$$\epsilon = \frac{\frac{n_{\ell} - n_{\ell,0}}{\nu_{\ell}}}{\frac{n_{\ell,0}}{\nu_{\ell}}} = \frac{n_{\ell,0} - n_{\ell}}{n_{\ell,0}} . \quad (2.2.11)$$

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

Tanto el avance como el grado de reacción expresan el progreso de una reacción mediante una única variable, que determina los cambios experimentados por todas las sustancias que participan en la reacción. El grado de reacción se emplea habitualmente en el análisis de la estequiometría de reacciones. Nosotros, en cambio, aplicaremos preferentemente en la Asignatura el avance de reacción, porque permite formulaciones más simples en las cuestiones que abordaremos.

## § 2.3.- Calores de reacción. Ley de Hess

Las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.4) determinan, como hemos visto, los efectos caloríficos de los procesos fisicoquímicos a volumen constante y a presión constante. Interesa ahora establecer una conexión rigurosa entre dichos efectos caloríficos y el avance de la reacción a que correspondan. Para ello se define la *entalpía de reacción*  $\Delta H_r$  como *el incremento de la entalpía del sistema cuando una reacción experimenta un avance  $\xi = 1 \text{ mol}$* . La energía interna de reacción,  $\Delta U_r$ , se define de un modo enteramente análogo.  $\Delta H_r$  y  $\Delta U_r$  vendrán medidos, en consecuencia, en unidades de *energía/cantidad de sustancia*, tal como  $\text{kJ mol}^{-1}$ , y expresarán *incrementos por unidad de avance* de la reacción. Más adelante, en el § 8.1, volveremos sobre esta cuestión desde un punto de vista más general.

Vamos a ilustrar lo anterior con un ejemplo. Si nos referimos a la reacción  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , la afirmación "cuando 5 moles de  $\text{N}_2$  reaccionan con 15 moles de  $\text{H}_2$  para producir 10 moles de  $\text{NH}_3$  a  $500^\circ\text{C}$ , se desprenden 545 kJ" significa que, cuando dicha reacción tiene un avance  $\xi = 5 \text{ mol}$ , la entalpía experimenta un cambio  $\Delta H = -545 \text{ kJ}$ . La entalpía de reacción será  $\Delta H_r = \Delta H/\xi = -109 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Los *calores de reacción*, de acuerdo con el convenio de signos expuesto en el § 2.1, serán iguales a los incrementos que acabamos de definir, cambiándoles el signo. En los cálculos manejaremos siempre los incrementos  $\Delta H_r$  y  $\Delta U_r$ , cuya significación es inequívoca, limitando la mención de calores de reacción a la presentación de datos y resultados.

Las fórmulas deducidas en el § 2.1 para los efectos caloríficos en general se convierten en calores de reacción sin más que dividir las por el avance de reacción a que correspondan. Las unidades de los resultados pasarán, por ejemplo, de  $\text{kJ}$  a  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Las fórmulas (2.1.7) y (2.1.8) se convierten en

$$\Delta H_r = \Delta U_r + RT\Delta v \quad (2.3.1)$$

y

$$\Delta H_r = \Delta U_r + RT\Delta v_{\text{gas}} \quad (2.3.2)$$

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

Supongamos que una cierta reacción es la resultante de una serie de reacciones de la forma (2.2.3), cuyas respectivas *entalpías de reacción*  $\Delta H_{r,j}$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) se conocen. Si la ecuación de la reacción resultante es una combinación lineal de la forma

$$\sum_j \lambda_j \left( \sum_i \nu_i B_i \right) = \sum_j \sum_i \lambda_j \nu_i B_i = 0 \quad , \quad (2.3.4)$$

en donde  $\lambda_j$  es el coeficiente que multiplica la reacción genérica  $j$ , el  $\Delta H_r$  de la reacción resultante quedará determinado por la siguiente expresión:

$$\Delta H_r = \sum_j \lambda_j \Delta H_{r,j} \quad , \quad (2.3.5)$$

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

La ley de Hess es de enorme utilidad en muchas aplicaciones termoquímicas, algunas de las cuales se verán en lo que queda de este capítulo. Combinando adecuadamente reacciones químicas se pueden calcular mediante (2.3.5) calores de reacción desconocidos o de difícil medición experimental.

## § 2.4.- Calores de formación

Dado el gran número de sustancias químicas diferentes que existen, se comprende que el número de posibles reacciones químicas que combinen esos compuestos es extraordinariamente elevado. Sería de gran utilidad encontrar un mecanismo que nos permitiera calcular el  $\Delta H_r$  de cualquier reacción a partir de datos disponibles sobre las sustancias que intervienen en tal reacción.

Surge aquí el concepto de *calor de formación de un compuesto* que es el calor de la reacción mediante la cual se obtendría ese compuesto a partir de sus elementos. Los valores de los calores de formación se consideran propiedades características de las sustancias y se pueden encontrar tabulados para un número considerable de compuestos químicos. Son muy útiles para calcular los  $\Delta H_r$  de las innumerables reacciones en las que pueden intervenir. Debe hacerse notar que las reacciones de formación son realizables experimentalmente en algunos casos, pero en la mayoría de los compuestos el mecanismo de cálculo, basado en la aplicación de la ley de Hess, ha sido el inverso, de forma que muchos calores de formación se han obtenido indirectamente a partir de reacciones cuyos  $\Delta H_r$  se midieron experimentalmente.

Para que tenga sentido asignar a cada compuesto químico un calor de formación único, es preciso fijar, por convenio, las condiciones bajo las que se desarrollará la reacción de formación.

*Estado normal, estado de referencia o estado estándar* de una sustancia a la temperatura **T** del sistema es el de su forma pura más estable a dicha temperatura y a una presión prefijada; dicha *presión normal* es **1 bar**, aunque todavía muchas tablas se refieren a **1 atm** (las diferencias suelen ser despreciables en la práctica dentro del nivel de precisión de la mayoría de los cálculos). No deben confundirse estas condiciones (**T del sistema** y **1 bar**) con las "condiciones normales" de Física para los gases, o *TPN*, que son **0°C** y **1 atm** (ó **1 bar**).

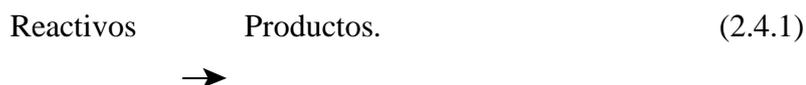
Para la tabulación de datos se adopta la *temperatura convencional* de **298,15 K (25°C)**. Se denomina *estado normal de un elemento químico a 25°C* aquél en que es estable a la temperatura convencional de **25°C** y la presión normal de **1 bar** (ó **1 atm**). A este estado se le asigna, por convenio, *entalpía nula*.

Por ejemplo, la entalpía de las moléculas diatómicas gaseosas de elementos que en estado normal son gases (oxígeno, nitrógeno, etc.) es cero a la temperatura convencional de **25°C**. Sin embargo, esas moléculas pueden absorber energía y romper sus enlaces liberando los átomos del elemento. El  $\Delta H$  de esa reacción es una *entalpía de enlace*.

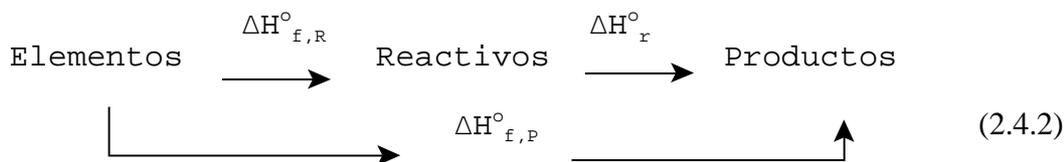
La *entalpía de formación normal a la temperatura convencional de 25°C* de un compuesto dado es el  $\Delta H_r$  de la reacción en la que *se forma un mol* del compuesto *a partir de sus elementos a 25°C* y **1 bar** (ó **1 atm**); se representa con el símbolo  $\Delta H_{f,298}^\circ$ . El *calor de formación normal* será igual a la entalpía de formación normal cambiada de signo. Existen tablas muy completas de entalpías de formación normales a **25°C**.

Para evitar errores, al escribir la ecuación de una reacción química es necesario precisar el estado de todos los reactivos y productos que intervienen (por ejemplo: g = gas, l = líquido, s = sólido, aq. = en disolución acuosa, ...). Normalmente se escribe a la derecha de la ecuación de la reacción el  $\Delta H_r$  correspondiente, añadiéndole como subíndice la temperatura absoluta y como superíndice un ° cuando los compuestos que intervienen están en *estado normal*. Así,  $\Delta H_{r,298}^\circ$  representa el *incremento de entalpía normal* o la *entalpía normal de reacción a 25°C*.

Veamos la aplicación de las entalpías de formación normales al cálculo de entalpías de reacción normales. Consideremos una reacción genérica cuya entalpía de reacción normal  $\Delta H_r^\circ$  se desea calcular:



Supongamos conocidas las entalpías de formación normales de los reactivos y productos, que denominaremos  $\Delta H_{f,R}^{\circ}$  y  $\Delta H_{f,P}^{\circ}$ , respectivamente. Los productos de (2.4.1) se pueden formar a partir de sus elementos químicos constituyentes por dos caminos: directamente o formando previamente los reactivos, a partir de sus elementos, y pasando a los productos mediante la reacción (2.4.1), según se expresa en el siguiente esquema:



Al aplicar la ley de Hess, el incremento de  $H$  es el mismo por cualquiera de los dos caminos, es decir:

$$\Delta H_{f,R}^{\circ} + \Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{f,P}^{\circ}, \quad (2.4.3)$$

de donde resulta

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{f,P}^{\circ} - \Delta H_{f,R}^{\circ}. \quad (2.4.4)$$

Esto indica que *puede obtenerse el  $\Delta H_r^{\circ}$  de cualquier reacción* química restando las entalpías de formación normales de los reactivos de las entalpías de formación normales de los productos.

Las entalpías de reacción se refieren siempre a un avance  $\xi = 1$  mol, lo que significa que los reactivos y productos se combinan en la proporción que indican sus coeficientes  $\nu_i$ . Por el contrario, las entalpías de formación se refieren a 1 mol, por lo que en los cálculos deberán multiplicarse las entalpías normales de los cuerpos que intervengan por sus respectivos coeficientes estequiométricos en la ecuación de la reacción. Entonces, por aplicación del formalismo (2.2.3), la expresión (2.4.4) se convierte en

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^{\circ}, \quad (2.4.5)$$

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

Puesto que los coeficientes estequiométricos  $\nu_i$  son puros números, las dimensiones de  $\Delta H_r^{\circ}$  son las mismas que las de  $\Delta H_{f,i}^{\circ}$ , es decir, energía/mol. Los coeficientes  $\nu_i$  nos proporcionan los números de moles de reactivos y productos de una reacción. Es evidente que  $\Delta H_r^{\circ}$  depende de cómo se escriba la reacción, ya que si todos los  $\nu_i$  se multiplican por un mismo factor  $\lambda$ , el  $\Delta H_r^{\circ}$  de la reacción resultante será  $\lambda$  veces el de la reacción original.

El factor  $\text{mol}^{-1}$  en  $\Delta H^\circ_r$ , indica que la variación de entalpía se refiere a un avance  $\xi = 1 \text{ mol}$ .

Es fácil determinar el valor de la *entalpía molar normal* de una sustancia a una *temperatura cualquiera T*. Basta integrar (1.4.12), referida a un mol, entre la temperatura convencional de **298,15 K** y **T**, sumándole la entalpía de formación normal a **298,15 K**:

$$H_m^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ + \int_{298,15\text{K}}^T C_p dT . \quad (2.4.6)$$

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

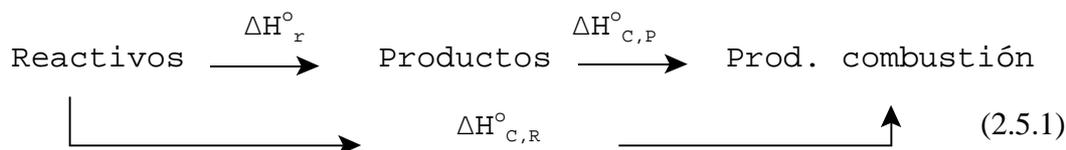
Aplicando (2.4.6) a dos temperaturas **T<sub>1</sub>** y **T<sub>2</sub>** se puede obtener el cambio de entalpía (puramente físico) de una sustancia debido al paso desde **T<sub>1</sub>** a **T<sub>2</sub>**:

$$\Delta H_m^\circ = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT . \quad (2.4.7)$$

## § 2.5.- Calores de combustión

Las sustancias combustibles tienen unas peculiaridades termoquímicas que merece la pena estudiar. Se denomina *calor de combustión* de una sustancia al calor desprendido en la reacción de oxidación de un mol de ella. Se entiende que la reacción corresponde a la *combustión completa*, es decir, si la sustancia contiene C, H, O o N, los productos de oxidación serán CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. Si la combustión tiene lugar con todos los reactivos y productos en sus respectivos *estados normales* a una cierta temperatura **T**, se habla de *calor de combustión normal* a dicha temperatura. En particular, los valores tabulados se suelen referir a la *temperatura convencional* de **25°C**. Hay que tener presente que, a dicha temperatura y la presión normal de **1 bar** (ó **1 atm**), el agua producida en la combustión se encontrará en estado líquido.

La gran utilidad de los calores de combustión reside en que permiten calcular calores de reacción, por aplicación de la ley de Hess. En efecto, si deseamos conocer el  $\Delta H_r^\circ$  de una reacción cualquiera, como la (2.4.1), y conocemos las entalpías de combustión normales de todos los reactivos,  $\Delta H_{C,R}^\circ$  y productos,  $\Delta H_{C,P}^\circ$  podremos aplicar la ley de Hess según el siguiente esquema:



puesto que los productos finales de la combustión son los mismos, tanto si se queman directamente los reactivos como si se forman previamente los productos y se queman éstos a continuación.

Al aplicar la ley de Hess, el calor de reacción es el mismo por cualquiera de los dos caminos, es decir:

$$\Delta H_r^\circ + \Delta H_{C,P}^\circ = \Delta H_{C,R}^\circ, \quad (2.5.2)$$

de donde resulta

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{C,R}^\circ - \Delta H_{C,P}^\circ. \quad (2.5.3)$$

En consecuencia, *puede obtenerse el  $\Delta H_r^\circ$  de cualquier reacción química restando la entalpía de combustión de los productos de la entalpía de combustión los reactivos*. Análogamente a (2.4.5), se puede escribir

$$\Delta H_r^\circ = -\sum_i \nu_i \Delta H_{C,i}^\circ, \quad (2.5.4)$$

en donde  $\Delta H_{C,i}^\circ$  representa la entalpía de combustión normal de la especie genérica **i**. No hay que olvidar en los cálculos la diferencia de signo existente entre (2.5.4) y (2.4.5).

Los calores de combustión pueden también aplicarse al cálculo de calores de formación. Para una sustancia dada, de la que se conoce o se puede medir experimentalmente el calor de combustión, se escribirá la reacción de combustión de un mol con tanto oxígeno como sea necesario para quemar completamente dicha sustancia, obteniendo los productos de combustión.



Aplicando a esta reacción un esquema similar a (2.4.2) se puede obtener la entalpía normal de formación de la sustancia en función de  $\Delta H_c^\circ$  y las entalpías normales de formación de los productos de combustión.

## § 2.6.- Calores de transformación

Los cambios de estado de agregación y las transiciones de forma cristalina ocasionan también intercambios energéticos en forma de calor. Se denomina *calor de transformación* al calor absorbido o cedido por una sustancia pura en el transcurso de un proceso de esa clase. Los calores de transformación son de naturaleza *física*, ya que durante tales procesos no se forman nuevas especies químicas. *Si se mantiene constante la presión del sistema, la temperatura de éste también permanecerá constante* durante la transformación, como veremos más adelante, en el § 6.1.

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

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

## § 2.7.- Variación del calor de reacción con la temperatura

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

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

El procedimiento básico es muy simple. Se empieza por expresar el  $\Delta H_r^\circ$  de una reacción formulada como (2.2.3):

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ, \quad (2.7.1)$$

en donde  $H_{m,i}^\circ$  es la entalpía molar normal de la sustancia genérica **i** a la temperatura **T**, determinada por (2.4.6). Al derivar esta expresión respecto de **T** a **p** constante obtenemos

$$\left( \frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial H_{m,i}^\circ}{\partial T} \right)_p. \quad (2.7.2)$$

Si recordamos la expresión (1.4.12) de la *capacidad calorífica a presión constante*, al estar referidas las entalpías  $H_{m,i}^\circ$  a un mol, podemos sustituir las derivadas del segundo miembro por los *calores molares a presión constante*  $C_{p,i}$ :

$$\left( \frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (2.7.3)$$

y llamando  $\Delta C_p$  al segundo miembro, por aplicación del formalismo (2.2.3),

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}, \quad (2.7.4)$$

llegamos a

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p \quad (2.7.5)$$

Análogamente, si la reacción tuviera lugar a volumen constante, (2.7.5) quedaría sustituida por

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r^\circ}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v \quad (2.7.6)$$

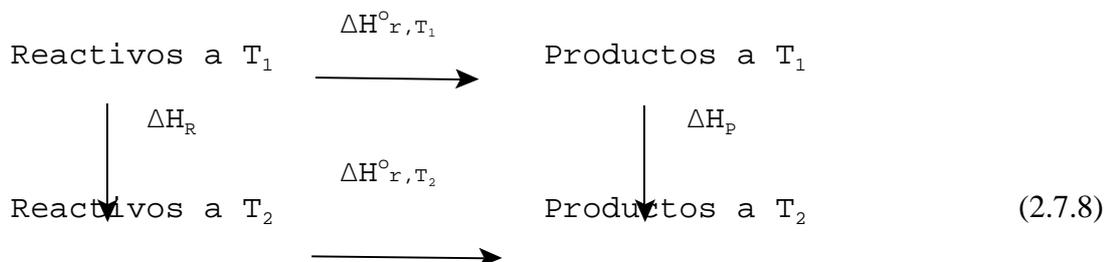
Las expresiones (2.7.5) y (2.7.6) se denominan *ecuaciones de Kirchhoff* y establecen la variación de los calores de reacción a presión constante o a volumen constante con la temperatura.

En la práctica interesa integrar estas ecuaciones para su aplicación. Al integrar (2.7.5) a *presión constante*, entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , obtenemos

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ - \Delta H_{r,T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \quad (2.7.7)$$

importante ecuación que da la respuesta al problema planteado.

A este mismo resultado se puede llegar también por aplicación de la ley de Hess, según el siguiente esquema:



en donde  $\Delta H_R$  y  $\Delta H_P$  representan, respectivamente, los cambios entálpicos de reactivos y productos al pasar desde  $T_1$  a  $T_2$  sin reacción química alguna.

Se cumplirá:

$$\Delta H_{r,T_1}^\circ + \Delta H_P = \Delta H_R + \Delta H_{r,T_2}^\circ \quad (2.7.9)$$

es decir,

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ - \Delta H_{r,T_1}^\circ = \Delta H_P - \Delta H_R \quad (2.7.10)$$

en donde se pone de manifiesto que la diferencia entre las entalpías de reacción es igual a la

diferencia entre los calores  $\Delta H_p$  y  $\Delta H_R$  que deben suministrarse a productos y reactivos para llevar su temperatura de  $T_1$  a  $T_2$ . La causa del cambio de la entalpía de reacción con la temperatura es, pues, puramente física.

Podemos transformar el segundo miembro de (2.7.10) como sigue, recurriendo una vez más al formalismo (2.2.3):

$$\Delta H_p - \Delta H_R = \sum_i \nu_i \Delta H_{m,i}^\circ, \quad (2.7.11)$$

pero, la  $\Delta H_{m,i}^\circ$  de cada reactivo y producto queda determinada por (2.4.7), por lo que al sustituir en (2.7.11), se llega de nuevo a la ecuación (2.7.7).

Para la aplicación práctica de estas expresiones es necesario conocer  $\Delta C_p$  en función de  $T$ . Existen tablas que proporcionan los calores molares de las sustancias en forma de series potenciales:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (2.7.13)$$

en las que los coeficientes **a**, **b**, **c**, ... toman valores progresivamente menores, por lo que suele obtenerse suficiente aproximación tomando los dos o tres primeros términos. Al sustituir en (2.7.7) las expresiones del tipo (2.7.13) para cada sustancia y agrupar según potencias de  $T$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,T_2}^\circ - \Delta H_{r,T_1}^\circ &= \int_{T_1}^{T_2} (A + BT + CT^2 + \dots) dT = \dots \\ &= [AT + (\frac{1}{2})BT^2 + (\frac{1}{3})CT^3 + \dots]_{T_1}^{T_2} = \dots \\ &= A(T_2 - T_1) + (\frac{1}{2})B(T_2^2 - T_1^2) + (\frac{1}{3})C(T_2^3 - T_1^3) + \dots \end{aligned} \quad (2.7.14)$$

que resuelve totalmente el problema.

Puede darse a (2.7.14) otra forma, al sustituir  $T_2$  por la temperatura genérica  $T$  y englobar en una misma constante  $M$  todo lo referente a  $T_1$ :

$$\Delta H_r^\circ = M + AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3 + \dots \quad (2.7.15)$$

Esta expresión suele ser útil en formulaciones analíticas generales.

## CAPÍTULO 3

### CONSECUENCIAS Y APLICACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO

#### § 3.1.- Cálculo de entropías

El Segundo Principio de la Termodinámica conduce al concepto de *entropía*, que desempeña un papel decisivo en el estudio de los procesos, el análisis de su viabilidad y la investigación del equilibrio. Todo esto es fundamental en Química, la ciencia que se ocupa de las transformaciones de la materia. Por ello tendremos que emplear la entropía frecuentemente y a fondo, empezando por su cálculo, que es lo que vamos a abordar ahora.

El Segundo Principio permite el cálculo de entropías con la ayuda de su expresión fundamental:

$$dS = \delta S_e + \delta S_i, \quad (3.1.1)$$

en donde

$$\delta S_e = \delta Q/T \quad (3.1.2)$$

se debe al *intercambio de calor* con el ambiente y

$$\delta S_i \geq 0 \quad (3.1.3)$$

es la *entropía creada* en el sistema, debida a la irreversibilidad del proceso, la cual sólo será nula cuando éste sea reversible. La expresión (3.1.3) es la llamada *Desigualdad de Clausius*.

De las tres expresiones precedentes se desprende que, para toda transformación elemental,

$$dS \geq \delta Q/T, \quad (3.1.4)$$

en la que el signo de igualdad corresponderá a un proceso reversible. Este hecho permite el cálculo de *cambios de entropía* a partir de valores de  $\delta Q$  correspondientes a *procesos reversibles*. Para una transformación reversible elemental se verificará

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T . \quad (3.1.5)$$

Esta expresión indica que, *para toda transformación reversible, 1/T es factor integrante de δQ.*

Por tanto, el cambio experimentado por la entropía de un sistema al pasar de un estado **1** a otro **2** vendrá dado por

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} , \quad (3.1.6)$$

en donde la integración se realiza según un camino *reversible* que lleve del estado **1** al **2**.

Si se está investigando un proceso irreversible entre los estados **1** y **2** y se precisa conocer el  $\Delta S$  del proceso, habrá que hacer el cálculo mediante integración según un camino reversible, que no coincidirá con el proceso en estudio. Hay que insistir en que el cambio experimentado por la entropía al pasar de un estado **1** a otro **2** dependerá sólo de dichos estados y no del camino que se siga para pasar de uno a otro, ya que la entropía es una función de estado. Otra cosa es que el cálculo de  $\Delta S$  haya de realizarse integrando sobre un camino reversible entre los mismos estados extremos.

Vamos a desarrollar un ejemplo muy simple para facilitar la comprensión de todo esto. El trabajo de expansión de un sistema para un proceso elemental *reversible* verifica (1.4.1):

$$\delta W_{\text{rev}} = p dV . \quad (3.1.7)$$

Si dividimos por **p**, obtenemos

$$\delta W_{\text{rev}}/p = dV . \quad (3.1.8)$$

Así que, cuando se divide  $\delta W_{\text{rev}}$ , que no es diferencial total exacta, por **p**, se obtiene **dV**, que sí lo es. Por tanto **1/p** es factor integrante de  $\delta W_{\text{rev}}$ , del mismo modo que **1/T** lo es de  $\delta Q_{\text{rev}}$ . La expresión (3.1.8) es enteramente análoga a (3.1.5) y, por integración de la primera, obtenemos

$$\int_1^2 \frac{\delta W_{\text{rev}}}{p} = \Delta V = V_2 - V_1 , \quad (3.1.9)$$

válida para toda transformación reversible que lleve del estado **1** al **2**, análogamente a (3.1.6). Es evidente que, para cualquier proceso que lleve el sistema de **1** a **2**, el incremento de **V** será siempre el mismo y no dependerá más que de los estados extremos. Ahora bien, si se quiere determinar  $\Delta V$  por integración de  $\delta W/p$ , ha de utilizarse un camino reversible para el cálculo. En este caso sería artificioso determinar  $\Delta V$  mediante (3.1.9), ya que hay otras formas más directas y fáciles de hacerlo, pero en el caso de la entropía, que no se puede medir tan directamente como el volumen, la presión o la temperatura, el único recurso de que se dispone es (3.1.6).

### § 3.2.- Cambios entrópicos

Vamos a aplicar lo que acabamos de ver a cuatro casos concretos, todos ellos de gran interés.

a) Transformaciones adiabáticas.- Cuando un sistema cerrado experimenta una transformación adiabática,  $\delta Q$  es nula y de (3.1.4) se infiere que  $dS \geq 0$ . Por tanto, *en toda transformación adiabática, la entropía aumenta o permanece constante, pero es imposible que disminuya*. Permanecerá constante si el proceso es reversible y crecerá si es irreversible.

b) Entropía de los gases ideales.- El Primer Principio, en la forma (1.4.4), permite expresar  $\delta Q$  en función de **T** y **V**, ya que **dU** queda determinada por (1.5.4) en función de **dT**. Como frecuentemente es preferible trabajar en función de **T** y **p**, vamos a realizar el cambio de variables conveniente. Si diferenciamos la ecuación (1.4.10) de definición de **H**, resulta

$$dH = dU + pdV + Vdp . \quad (3.2.1)$$

Al aplicar el Primer Principio en la forma (1.4.5) y reordenar, obtenemos

$$\delta Q = dH - Vdp , \quad (3.2.2)$$

que equivale a (1.4.5), pero en función de **H** y **p** en vez de **U** y **V**. Con la ayuda de (1.5.6) podemos expresar **dH** en función de **dT**, con lo que (3.2.2) toma la siguiente forma:

$$\delta Q_{rev} = nC_p dT - Vdp . \quad (3.2.3)$$

Si se sustituye (3.2.3) en (3.1.5), resulta

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - V \frac{dp}{T} \quad (3.2.4)$$

y al eliminar **V** mediante la ecuación de estado (1.5.1),

$$dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} . \quad (3.2.5)$$

Por integración entre los estados **1** y **2** se obtiene, suponiendo  $C_p$  constante,

$$S_2 = S_1 + nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} . \quad (3.2.6)$$

También se puede suprimir el subíndice **2** y considerar un estado genérico  $(T, p, S)$ , englobando en una misma constante  $S_0$  los términos en  $T_1$ ,  $p_1$  y  $S_1$ :

$$S = S_0 + nC_p \ln T - nR \ln p . \quad (3.2.7)$$

En ambos casos aparece una constante  $S_1$  o  $S_0$  sin determinar.

c) Cambios de estado de agregación o de forma cristalina.- Según vimos en el § 2.6, durante los cambios de estado a presión constante, la temperatura permanece invariable. El cálculo de  $\Delta S$  es ahora muy fácil, porque  $T$  permanece constante en (3.1.6). El proceso será reversible si en todo momento existe equilibrio entre las dos formas y podemos escribir

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rev} = \frac{\Delta H}{T} . \quad (3.2.8)$$

En este caso  $\Delta S$  se denomina *entropía de transformación* y se obtiene simplemente dividiendo el *calor de transformación*  $\Delta H$  por la temperatura absoluta  $T$  de equilibrio entre las dos formas.

d) Entropía de mezcla.- Consideremos dos gases ideales, a unas mismas temperatura y presión, contenidos en dos depósitos separados, unidos por un conducto cerrado por una válvula, tal como se dibuja en la figura 3.2.1. Cuando se abre la válvula, los dos gases se mezclan de una forma espontánea e irreversible y pasan del estado  $(T, p)$  a los estados respectivos  $(T, p_1)$  y  $(T, p_2)$ . Las presiones finales  $p_1$  y  $p_2$  son las *presiones parciales* de los gases cuando ocupan el volumen total  $V = V_1 + V_2$  a la temperatura  $T$ . Mediante la ecuación de estado de los gases ideales, se comprueba que  $p_1 + p_2 = p$ , de modo que la presión final de la mezcla resulta ser igual a la inicial  $p$  de ambos gases. El proceso se produce, además, sin intercambios de calor ni trabajo con el ambiente.

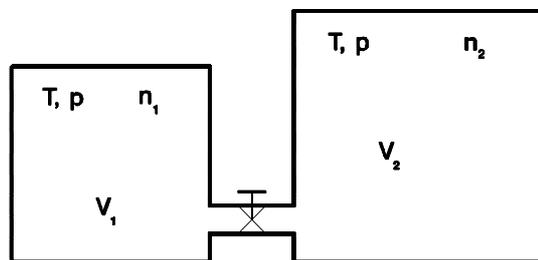


Figura 3.2.1

Es fácil determinar los cambios experimentados por las propiedades del sistema a consecuencia de este proceso. Según vimos en el § 1.5, la energía interna y la entalpía de los gases ideales no dependen del volumen ni la presión, así que

$$\Delta U = \Delta H = 0. \quad (3.2.9)$$

En cuanto a la entropía, de acuerdo con (3.2.6),

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= -n_1 R \ln(p_1/p) \\ \Delta S_2 &= -n_2 R \ln(p_2/p) \end{aligned} \right\} \quad (3.2.10)$$

El cambio de entropía total será, por tanto,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (3.2.11)$$

en donde  $x_1$  y  $x_2$  representan las *fracciones molares* respectivas en el estado final.

Como las fracciones molares son menores que la unidad, la entropía de mezcla (3.2.11) es siempre positiva. Tenía que ser así, ya que se trata de un proceso irreversible sin intercambio de calor con el ambiente. Es interesante observar que (3.2.11) no depende de la naturaleza específica de los gases que se mezclen, sino sólo de las cantidades que intervengan. Se comprueba fácilmente que alcanza un máximo cuando  $n_1 = n_2$ , es decir cuando se produce una mezcla al 50%.

### § 3.3.- Entropía, equilibrio e irreversibilidad

En todo sistema aislado  $\delta Q$  es nula y, según (3.1.4), ha de ser  $dS \geq 0$ . Por tanto, *la entropía de un sistema aislado no puede disminuir* y, en consecuencia, *un sistema aislado se encontrará en equilibrio termodinámico cuando su entropía sea máxima*, ya que en dicho estado cualquier transformación tendría que hacer disminuir su entropía y eso es imposible.

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

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

Cualquier proceso espontáneo tiene su origen en algún desequilibrio y, por tanto, es irreversible. La expresión (3.1.3) indica que, en general, *todo proceso espontáneo va acompañado de una creación de entropía*. Si un sistema no está aislado, puede ceder al ambiente una cantidad de calor tal que  $\delta Q/T$  sea negativa y mayor, en valor absoluto, que la entropía creada  $\delta S_i$ ; en tal caso será  $dS < 0$ , mientras que la entropía creada será positiva. Así que, aunque

en un proceso espontáneo y, por tanto, irreversible, se produzca una disminución de entropía, habrá siempre una creación de entropía. *No hay que confundir creación de entropía con crecimiento de entropía.*

Podemos concluir que, cuando un sistema cualquiera experimenta una transformación espontánea, y por tanto irreversible, la entropía del Universo aumenta, aunque la del sistema pueda disminuir. Cuando un sistema no está aislado, su entropía no nos sirve para investigar sus estados de equilibrio; habrá que recurrir a otras funciones termodinámicas, como veremos en el próximo capítulo.

### § 3.4.- Entropía y desorden

Desde un punto de vista *molecular* o "microscópico", la entropía puede ser considerada como una *medida del desorden del sistema*. Este planteamiento se desarrolla con rigor en Mecánica Estadística, fuera del marco de la Asignatura. Aquí vamos a limitarnos a realizar unas consideraciones cualitativas muy simples, que ayuden a lograr una imagen intuitiva de la entropía.

Consideremos, por ejemplo, un gas contenido en un recipiente a presión constante. Si lo enfriamos, al hacerle ceder calor ocasionaremos una disminución de entropía. Al mismo tiempo disminuimos el volumen del sistema. Esto reduce el desorden del sistema, al quedar las moléculas confinadas en un volumen menor. Si el gas llega a condensarse, se produce un descenso marcado de entropía, que corresponde al desprendimiento del calor de condensación. Esta disminución de entropía concuerda con la disminución brusca del desorden, al pasar las moléculas a ocupar posiciones bastante más definidas que en el estado gaseoso. Si se sigue enfriando hasta la solidificación o cristalización, la entropía sufre un descenso todavía más pronunciado, que corresponde a la fuerte ordenación impuesta por el estado cristalino.

Supongamos ahora que comprimimos isotérmicamente el gas. Esta operación va acompañada de cesión de calor al ambiente y, por tanto, de disminución de entropía del gas. El desorden también disminuye, porque el volumen del sistema se ha reducido.

En general, la tendencia a la *creación de entropía* se interpretará como tendencia al *aumento de desorden*. Cuando un sistema no está aislado, puede experimentar transformaciones espontáneas que hagan disminuir su entropía, pero entonces se producirán en el ambiente aumentos de entropía que compensen con creces las disminuciones de la del sistema. Un ejemplo notable lo proporcionan los seres vivos, que mantienen una gran organización interna y con ella una entropía relativamente baja. Cuando se produce la muerte del organismo, se desencadena una serie de procesos irreversibles que elevan progresivamente la entropía, aminorando la diferenciación respecto del ambiente. Mientras permanece vivo, mantiene su elevada ordenación interna a costa de aumentar continuamente el desorden en su entorno. En el conjunto ser vivo - ambiente está aumentando la entropía y, con ella, el desorden total.

### § 3.5.- Homogeneidad, equilibrio y reversibilidad

Todo sistema *cerrado homogéneo y químicamente inerte* está en *equilibrio interno*. Los únicos desequilibrios posibles serán *externos*, en relación con el ambiente. Si la presión y la temperatura del sistema no son iguales que las del ambiente, habrá un *desequilibrio mecánico y térmico* y los procesos que vayan acompañados de intercambios energéticos con el ambiente, en forma de calor o de trabajo, serán *irreversibles*.

Consideremos, por ejemplo, un sistema que está contenido en un recipiente de paredes *diatérmicas o diatérmicas*, que permiten la transmisión de calor. Si la temperatura del sistema es mayor que la del ambiente, se producirá un flujo irreversible de calor desde el primero hacia el segundo. Además, si el flujo no es muy lento, ocasionará una caída de temperatura gradual desde el interior del sistema hasta su periferia; el sistema dejará entonces de ser homogéneo, ya que una propiedad intensiva - la temperatura - variará de unos puntos a otros. Carecerá de sentido hablar de una *temperatura del sistema*, ya que no será la misma en todos sus puntos.

Análogamente ocurre si las presiones del sistema y del ambiente no son iguales y el sistema no está encerrado en un recipiente de paredes rígidas. Por ejemplo, si el sistema es un fluido contenido en un cilindro cerrado por un pistón que desliza sin rozamientos y la presión del sistema es mayor que la del ambiente, se producirá una expansión irreversible, realizando trabajo contra el ambiente. El fluido próximo al pistón adquirirá energía cinética de traslación y se producirá una caída de presión desde el interior del sistema. Como antes, el sistema se hará heterogéneo, al haber diferencias de presión. Tampoco podrá hablarse de una *presión del sistema* única.

Si la presión y la temperatura del sistema fuesen iguales que las del ambiente, habría un *equilibrio termodinámico* completo y - mientras se mantuvieran esas circunstancias - todos los procesos serían *reversibles*. Se comprende que, para que las transformaciones sean reversibles, no se podrá romper el equilibrio. Por ello es necesario que éstas sean *casi-estáticas*, esto es debidas a desequilibrios infinitamente pequeños, lo que las hará infinitamente lentas.

En lo que sigue, habitualmente supondremos que los sistemas investigados se encuentran en equilibrio mecánico y térmico con su ambiente, de modo que se den las condiciones de reversibilidad que acabamos de considerar.

## CAPÍTULO 4

# FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y EQUILIBRIO

### § 4.1.- Trabajo máximo. Energía libre y entalpía libre

El Segundo Principio de la Termodinámica, como es sabido, tiene un alcance muy general y es aplicable a toda clase de procesos. Para desarrollar y facilitar su empleo es muy útil investigar su aplicación en ciertos tipos de transformaciones, que se presentan con mucha frecuencia. Este es el caso, por ejemplo, de las *transformaciones isotermas*. Hay que notar que, para mantener un sistema a temperatura constante, tendrán que ser posibles los intercambios de calor con el ambiente, *el sistema no podrá estar aislado* y no podrá hacerse uso de su entropía de la forma tan directa descrita en el § 3.3. Parece, pues, interesante deducir las formulaciones específicas adecuadas para tales procesos y, si fuera conveniente, establecer *nuevas funciones de estado* que desempeñen en ellos un papel parecido al de la entropía en los aislados.

Al no estar aislado el sistema, empezaremos por analizar sus intercambios energéticos con el ambiente en forma de trabajo. El trabajo total  $W$ , realizado por un sistema en un proceso cualquiera, se puede descomponer en dos partes:

$$W = W_e + W_u . \quad (4.1.1)$$

$W_e$  es el *trabajo de expansión*, que será igual a  $p dV$  si el sistema se encuentra en equilibrio mecánico con su ambiente, esto es si la presión del ambiente es igual a la  $p$  del sistema.  $W_u$  representa el *trabajo útil*, que es la suma de los de otras clases que haya podido también realizar el sistema (trabajo eléctrico, por ejemplo).

Consideremos ahora un sistema cerrado, que experimenta una transformación elemental. Al aplicar el primer y el segundo principios, obtendremos

$$TdS \geq \delta Q = dU + \delta W , \quad (4.1.2)$$

o también, al despejar el trabajo,

$$\delta W = \delta Q - dU \leq TdS - dU . \quad (4.1.3)$$

Si la transformación es *isoterma*, (4.1.3) se convierte en

$$\delta W_T \leq [d(TS - U)]_T. \quad (4.1.4)$$

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

$$F \equiv U - TS. \quad (4.1.5)$$

Al sustituir en (4.1.4) resulta

$$\delta W_T \leq -[dF]_T, \quad (4.1.6)$$

que se lee: *El trabajo máximo que puede realizar un sistema cerrado durante una transformación isoterma es igual a la disminución experimentada por su energía libre.* Evidentemente el trabajo será máximo cuando el proceso sea reversible, que es cuando es válido el signo de igualdad en (4.1.6).

La expresión (4.1.6) se integra inmediatamente a temperatura constante:

$$W_T \leq -[\Delta F]_T = F_1 - F_2. \quad (4.1.7)$$

Este resultado es muy útil, por ejemplo, en una reacción química, en cuyo caso **F**<sub>1</sub> sería la energía libre de los reactivos y **F**<sub>2</sub> la de los productos de la reacción.

Es fácil deducir expresiones del *trabajo útil* análogas a las que acabamos de obtener para el trabajo total en procesos isoterms. En efecto, de acuerdo con (4.1.1) y (4.1.6), si el sistema está en equilibrio mecánico con el ambiente,

$$\delta W_{u,T} = \delta W_T - [pdV]_T \leq -[dF + pdV]_T. \quad (4.1.8)$$

Si el proceso fuera en este caso isobaro además de isoterma, se verificará

$$\delta W_{u(T,p)} \leq -[dF + pdV]_{T,p}. \quad (4.1.9)$$

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

$$G \equiv F + pV = U + pV - TS = H - TS. \quad (4.1.10)$$

Al aplicar esta definición a (4.1.9) obtenemos

$$\delta W_{u(T,p)} \leq -[dG]_{T,p}, \quad (4.1.11)$$

o también, si se integra a temperatura y presión constante,

$$W_{u(T,p)} \leq -[\Delta G]_{T,p} = G_1 - G_2 . \quad (4.1.12)$$

Por lo tanto, *el trabajo útil máximo que puede realizar un sistema cerrado en una transformación isoterma e isobara es igual a la disminución de su entalpía libre*. Como muchos procesos tienen lugar a temperatura y presión constantes y el trabajo que más suele interesar es el útil, la conclusión anterior se aplica muy frecuentemente en la práctica. Así ocurre, por ejemplo, en las pilas eléctricas, que realizan trabajo útil (eléctrico) a partir de la diferencia entre las entalpías libres  $G_1$  y  $G_2$  de los reactivos y productos de una cierta reacción.

En una transformación isocora, el trabajo de expansión es nulo y, en consecuencia, el trabajo útil es igual al total. De aquí se desprende que en los procesos isoterms e isocoros el trabajo útil máximo vendrá determinado por la expresión (4.1.6).

Las nuevas funciones de estado  $F$  y  $G$  son muy fáciles de recordar, ya que se obtienen respectivamente de  $U$  y  $H$  restándoles el producto  $TS$ . Todas ellas tienen las dimensiones de energía. A propósito de la entalpía libre conviene advertir que a veces se la denomina "energía libre" y se la representa por " $F$ ", con el riesgo de confusión consiguiente, al tomar  $U+pV-TS$  por  $U-TS$ .

Las funciones  $F$  y  $G$  son importantísimas en Termodinámica. Los resultados precedentes no son más que una parte de sus aplicaciones, referida a las posibilidades de realización de trabajo. Su campo de aplicación más importante es la investigación del equilibrio, que vamos a iniciar a continuación.

## § 4.2.- Condiciones de equilibrio

Según hemos visto en el § 3.3, la entropía determina el sentido de los procesos posibles en un sistema *aislado* y si éste se encuentra en equilibrio. Cuando se trate de un sistema *cerrado, pero no aislado*, habrá que considerar el conjunto sistema-ambiente, que sí es aislado, y podremos afirmar que

$$dS + dS_a \geq 0 , \quad (4.2.1)$$

si representamos por  $S_a$  la entropía del ambiente. Esta expresión es incómoda de manejar, ya que afecta a funciones de estado del sistema y de fuera de él. Por ello interesa sustituirla por otras en que sólo intervengan propiedades del sistema. Veamos cómo se procede.

Por aplicación del primer y segundo principios a un *sistema cerrado que sólo pueda realizar trabajo de expansión*, se obtiene

$$TdS \geq \delta Q = dU + pdV , \quad (4.2.2)$$

o también

$$dU + pdV - TdS \leq 0, \quad (4.2.3)$$

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

¿Hay alguna conexión entre (4.2.3) y (4.2.1)? Para investigarlo supondremos que el ambiente se encuentra en equilibrio interno y a la misma temperatura  $T$  que el sistema, esto es en equilibrio térmico con éste. En tales condiciones se verifica

$$dS_a = \delta Q_a/T = -\delta Q/T, \quad (4.2.4)$$

ya que  $\delta Q_a = -\delta Q$ . Por tanto,

$$TdS_a = -\delta Q = -(dU + pdV) \quad (4.2.5)$$

y, al sustituir en (4.2.1), obtenemos

$$T(dS + dS_a) = TdS - (dU + pdV) \geq 0, \quad (4.2.6)$$

resultado que demuestra que (4.2.1) y (4.2.3) son equivalentes.

Vamos a discutir a continuación las conclusiones a que conduce (4.2.3) en varios casos posibles:

a) El sistema evoluciona *a entropía y volumen constantes*. Esto es  $dS = dV = 0$ . Entonces, de (4.2.3) deducimos que

$$[dU]_{S,V} \leq 0. \quad (4.2.7)$$

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

En este caso es  $\delta Q = dU$  y  $TdS_a = -dU$ , luego (4.2.1) se convierte  $0 - dU/T \geq 0$ , equivalente a (4.2.7). Queda claro cómo, al disminuir la  $U$  del sistema, se produce un aumento en la  $S_a$  del ambiente. Como la  $S$  del sistema permanece constante, se satisface la condición (4.2.1) de crecimiento de la entropía del Universo.

b) El sistema evoluciona a *entropía y presión constantes*. Esto es  $dS = dp = 0$ . Con estas condiciones, (4.2.3) toma la forma

$$[dU + pdV]_{S,p} \leq 0, \quad (4.2.8)$$

o también

$$[dH]_{S,p} \leq 0. \quad (4.2.9)$$

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

Ahora es  $\delta Q = dH$  y  $TdS_a = -dH$ , luego las disminuciones de la  $H$  del sistema producen aumentos en la  $S_a$  del ambiente. Como la  $S$  del sistema permanece constante, se sigue satisfaciendo (4.2.1).

c) El sistema evoluciona a *energía interna y volumen constantes*, o sea  $dU = dV = 0$ . Al aplicar estas condiciones a (4.2.3), resulta

$$[dS]_{U,V} \geq 0, \quad (4.2.10)$$

como era de esperar, ya que las condiciones impuestas obligan a que el sistema evolucione adiabáticamente.

*En todo sistema cerrado que evoluciona espontáneamente a energía interna y volumen constantes, sólo son posibles las transformaciones que no hagan disminuir su entropía. Por tanto, el sistema se encontrará en equilibrio cuando su entropía sea máxima.*

Como  $\delta Q = 0$ , ha de ser  $dS_a = 0$  y la contribución al aumento de la entropía del Universo ha de lograrse mediante el crecimiento de la entropía del sistema.

Los tres casos considerados hasta este punto no tienen un gran interés real. Los dos primeros no suelen darse en la práctica y el tercero es un caso particular de una situación ya investigada. Desde el punto de vista pedagógico, por el contrario, son muy interesantes y han servido para ilustrar la influencia de los diversos factores que contribuyen al aumento espontáneo de la entropía del Universo. Seguidamente vamos a estudiar dos casos mucho más importantes por sus aplicaciones prácticas.

d) El sistema evoluciona a *temperatura y volumen constantes*. Entonces  $dT = dV = 0$ . Al sustituir en (4.2.3), obtenemos

$$[dU - TdS]_{T,V} \leq 0, \quad (4.2.11)$$

o sea, recordando la definición (4.1.5) de **F**,

$$[dF]_{T,V} \leq 0. \quad (4.2.12)$$

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

Como en el primer caso,  $\delta Q = dU$  y  $TdS_a = -dU$ , luego  $T(dS + dS_a) = TdS - dU = -dF$ . Queda de manifiesto que **F** disminuye al aumentar **S** o al ceder calor al ambiente, con lo que aumenta **S<sub>a</sub>**.

e) El sistema evoluciona a temperatura y presión constantes. Entonces  $dT = dp = 0$ . Al sustituir en (4.2.3), resulta

$$[dU + pdV - TdS]_{T,p} = [dH - TdS]_{T,p} \leq 0 \quad (4.2.13)$$

y también, al aplicar la definición (4.1.10) de **G**,

$$[dG]_{T,p} \leq 0. \quad (4.2.14)$$

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

Como en el segundo caso,  $\delta Q = dH$  y  $TdS_a = -dH$ , luego  $T(dS + dS_a) = TdS - dH = -dG$ . Se evidencia, pues, que **G** disminuye al aumentar **S** o al ceder calor al ambiente, con el consiguiente aumento de **S<sub>a</sub>**.

En estos dos últimos casos puede apreciarse cómo las funciones **F** y **G** conciertan las disminuciones de **U** y **H** con los aumentos de **S** para hacer subir la entropía del Universo. Las contribuciones respectivas dependen de la temperatura. Cuando ésta es baja, el producto **TdS** es pequeño comparado con **dU** o **dH** en (4.2.11) o (4.2.13), de modo que prevalecen los términos **dU** o **dH**, y con ellos **dS<sub>a</sub>** en el aumento **dS + dS<sub>a</sub>** de la entropía del Universo. A bajas temperaturas, por tanto, el sistema se desplaza hacia el equilibrio haciendo disminuir su energía interna o su entalpía. A temperaturas elevadas, por el contrario, resulta dominante el producto **TdS** y el sistema evoluciona hacia el equilibrio aumentando su entropía.

Las expresiones (4.2.12) y (4.2.14) - sobre todo la última - son extraordinariamente útiles en la investigación de los equilibrios más usuales. En 3.3 vimos que la búsqueda de los estados de equilibrio en sistemas aislados se reducía a la investigación de los máximos de su entropía. Ahora hemos demostrado que si el sistema no está aislado, sino que se mantiene a temperatura y volumen o presión constantes, sus estados de equilibrio se determinan investigando los mínimos de su energía libre o de su entalpía libre.

### § 4.3.- Relaciones entre las funciones termodinámicas

La relación (4.2.3), que tan útil nos ha sido para investigar el equilibrio, en su forma general no sirve para deducir ecuaciones entre funciones de estado, ya que se trata de una inecuación. Hay que notar que dicha fórmula es aplicable a un sistema cerrado, que puede o no estar en equilibrio y sólo puede realizar trabajo de expansión. Cuando el sistema se encuentra además en *equilibrio interno* y está en *equilibrio mecánico y térmico con su ambiente*, esto es, a la misma presión y temperatura que éste, todos los procesos que experimentará serán reversibles y la fórmula (4.2.3) se verificará con el signo de igualdad. Hay un caso simple, planteado en el § 3.5, en el que se dan estas circunstancias; es el de un *sistema homogéneo y cerrado, químicamente inerte, en equilibrio mecánico y térmico con su ambiente*, ya que todo sistema homogéneo y químicamente inerte se encuentra siempre en equilibrio termodinámico y sólo puede hacer trabajo de expansión. En tal caso, (4.2.2) se convierte en

$$TdS = \delta Q_{\text{rev}} = dU + pdV , \quad (4.3.1)$$

o también, al despejar  $dU$ ,

$$dU = TdS - pdV , \quad (4.3.2)$$

que expresa  $dU$  en función de  $dS$  y  $dV$ .

El resultado (4.3.2) indica que la entropía y el volumen son las dos variables naturales para determinar la energía interna. Por otra parte, confirma termodinámicamente que *el estado de un sistema homogéneo y cerrado*, que satisfaga las condiciones anteriores, *queda determinado por dos variables*, tal como se anticipó en el § 1.2.

Si diferenciamos las ecuaciones de definición de  $H$ ,  $F$  y  $G$  y aplicamos (4.3.2), obtendremos expresiones análogas para sus respectivas diferenciales:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (4.3.3)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (4.3.4)$$

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp . \quad (4.3.5)$$

Las cuatro ecuaciones precedentes son fundamentales en Termodinámica y de ellas vamos a deducir enseguida otras muy útiles. Conviene observar que identifican las dos variables naturales para determinar cada función termodinámica. Es frecuente que se necesite tomar un par de variables distintas para expresar alguna de estas funciones; en tal caso sólo se precisa realizar el cambio de variables adecuado, problema matemático que no presenta dificultad alguna e ilustraremos con algunos ejemplos en el § 4.4.

Se obtiene una primera familia de relaciones al expresar que, como las cuatro ecuaciones son diferenciales totales exactas, los coeficientes de las diferenciales de sus segundos miembros han de ser iguales a las derivadas parciales de las funciones cuya diferencial aparece en los primeros miembros:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (4.3.6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (4.3.7)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (4.3.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (4.3.9)$$

De todas éstas, las más utilizadas suelen ser las (4.3.8) y (4.3.9), porque sirven para calcular las variaciones de **F** y **G** con **T** y **V** o **p**. Con la segunda de las (4.3.9), por ejemplo, se pueden determinar los cambios de **G** con la presión, a temperatura constante:

$$[\Delta G]_T = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad , \quad (4.3.10)$$

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

$$[\Delta G]_T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad , \quad (4.3.11)$$

resultado del que haremos uso más adelante.

En las ecuaciones de definición de **F** y **G** (4.1.5) y (4.1.10) podemos sustituir **S** por los valores que dan las primeras de las ecuaciones (4.3.8) y (4.3.9):

$$F = U - TS = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4.3.12)$$

$$G = H - TS = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (4.3.13)$$

Estas son las llamadas *fórmulas de Thomson*, que permiten determinar **F** y **G** en función de **U** o **H** y de los coeficientes de temperatura de **F** o **G**. Recurriremos a ellas con frecuencia en lo sucesivo.

Veamos ahora cómo se obtiene otra importante familia de ecuaciones. Consideremos, por ejemplo, las ecuaciones (4.3.6). Si derivamos parcialmente la primera respecto de **V** y la segunda respecto de **S**, en ambos casos obtenemos ( $\partial^2 U / \partial S \partial V$ ), ya que la derivación goza de la propiedad conmutativa, y los dos resultados han de ser iguales:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (4.3.14)$$

A este resultado habríamos llegado directamente por aplicación de la *condición de Schwartz*, de igualdad de las derivadas parciales cruzadas de los coeficientes de una diferencial total exacta. Análogamente, de las fórmulas (4.3.7), (4.3.8) y (4.3.9) se deduce:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (4.3.15)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.3.16)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.3.17)$$

Las cuatro ecuaciones (4.3.14) a (4.3.17) que acabamos de obtener se llaman *fórmulas de Maxwell*. Las más utilizadas suelen ser las dos últimas, que permiten sustituir derivadas parciales de la entropía por derivadas calculables con la ecuación de estado del sistema.

## § 4.4.- Manipulaciones matemáticas

A partir de las ecuaciones (4.3.2) a (4.3.5), mediante los cambios de variables oportunos, es posible expresar la diferencial de una función de estado cualquiera en función de las diferenciales de otras dos elegidas de antemano, según convenga. A título de ejemplo, vamos a deducir fórmulas para  $dS$ , de las que obtendremos, además, algunas conclusiones interesantes.

De (4.3.1) o (4.3.2) se deduce que

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV , \quad (4.4.1)$$

en la que aparecen  $U$  y  $V$  como variables naturales para determinar  $S$ . Ahora bien, supongamos que nos interesa formular  $dS$  en función de  $dT$  y  $dV$ . Para ello necesitaremos expresar la  $dU$  del segundo miembro de (4.4.1) en función de  $dT$  y  $dV$ , lo que se hace por simple diferenciación:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV , \quad (4.4.2)$$

en donde hemos aplicado la expresión (1.4.8) de  $C_V$ . Al sustituir en (4.4.1) obtenemos

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV , \quad (4.4.3)$$

que determina  $dS$  en función de  $dT$  y  $dV$ . El coeficiente de  $dV$ , no es otra cosa que  $(\partial S/\partial V)_T$  y puede sustituirse por  $(\partial P/\partial T)_V$  de acuerdo con la tercera fórmula de Maxwell (4.3.16). Gracias a esto, (4.4.3) toma la forma más simple siguiente:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV , \quad (4.4.4)$$

interesante resultado que establece cómo depende  $S$  de  $T$  y  $V$  con la ayuda de  $C_V$  (conocido mediante medidas calorimétricas) y  $(\partial P/\partial T)_V$  (deducido de la ecuación de estado del sistema).

Si comparamos los coeficientes de  $dV$  en (4.4.3) y (4.4.4), podemos escribir

$$\frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4.4.5)$$

y también

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P , \quad (4.4.6)$$

ecuación muy importante, que expresa  $(\partial U/\partial V)_T$  de una forma calculable con sólo la ayuda de

la ecuación de estado.

Imaginemos ahora que se precisa expresar **dS** en función de **dT** y **dp**. En este caso interesa partir de (4.3.3), en la que ya aparece **dp**:

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp \quad (4.4.7)$$

Análogamente a (4.4.2) y (4.4.3),

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.4.8)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp \quad (4.4.9)$$

Si aplicamos la cuarta fórmula de Maxwell (4.3.17) al coeficiente de **dp**, resulta

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (4.4.10)$$

que es la dual de (4.4.4). Al igualar los coeficientes de **dp** en (4.4.9) y (4.4.10) resulta

$$\frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.4.11)$$

y también

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (4.4.12)$$

que es tan importante como (4.4.6). Volveremos sobre estas dos ecuaciones en Termodinámica Química II y desarrollaremos entonces algunas aplicaciones útiles.

Por último, del examen de los coeficientes de  $dT$  en (4.4.3) y (4.4.9), o en (4.4.4) y (4.4.9), se desprende que

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.4.13)$$

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p , \quad (4.4.14)$$

que relacionan  $C_V$  y  $C_p$  con derivadas de  $S$  y se podrían haber deducido más directamente a partir de las expresiones (4.3.2) y (4.3.3) de  $dU$  y  $dH$ .

## CAPÍTULO 5

# EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

### § 5.1.- Sistemas heterogéneos

Como la materia puede presentarse de formas muy diversas, es usual que los sistemas sometidos a estudio sean *heterogéneos*, esto es formados por materia que se presenta en diversos estados de agregación, formas cristalinas diferentes, líquidos no miscibles, etc... Es indispensable desarrollar un estudio termodinámico especializado para estos sistemas, ya que su comportamiento puede diferir sustancialmente del de los homogéneos.

Todo sistema heterogéneo está constituido por varias porciones homogéneas, llamadas *fases*. Diremos, pues: *Fase es cada una de las porciones homogéneas distintas de que consta un sistema y está separada de las demás por superficies de discontinuidad para las propiedades intensivas.*

Veamos algunos ejemplos simples. Un sistema agua-hielo consta de dos fases. Una disolución de cloruro sódico en agua forma una fase líquida única; en cambio, esa misma disolución en equilibrio con cristales de cloruro sódico constituye un sistema de dos fases, una líquida y otra sólida. Una mezcla de agua y un aceite insoluble en ella es también un sistema de dos fases, en este caso ambas líquidas.

Los sistemas gaseosos en equilibrio, libres de la acción de cualquier campo de fuerzas, sólo tienen una fase, ya que toda mezcla gaseosa en tales circunstancias se hace homogénea espontáneamente por difusión. Los sistemas condensados, líquidos o sólidos, por el contrario, pueden tener varias fases.

El número y naturaleza de las fases que presente un sistema depende de las circunstancias en que se encuentre. Al alterar sus variables de estado, tales como presión o temperatura, pueden formarse nuevas fases o desaparecer algunas existentes. Así ocurre, por ejemplo, cuando se forman cristales sólidos al enfriar un líquido, o en sentido contrario, cuando se funden los cristales al calentar el sistema.

Para constituir un sistema formado por unas fases determinadas, de composiciones definidas, es preciso disponer de un conjunto de sustancias que, al ser mezcladas o combinadas en las cantidades precisas, permitan obtener las diversas fases. Se define el *número de componentes independientes* de un sistema como *el número mínimo de especies químicas necesarias para preparar el sistema en cualquiera de las formas en que pueda presentarse*.

Consideremos algunos ejemplos. Un sistema formado por cristales de  $\text{CuSO}_4$ , cristales de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y agua tiene tres especies químicas, pero sólo dos componentes independientes, ya que, por ejemplo, se pueden preparar sus diversas fases mediante  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El sistema hielo - agua líquida - vapor de agua tiene el único componente  $\text{H}_2\text{O}$ . El sistema  $\text{CaCO}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{CO}_2$  tiene dos componentes independientes, porque es posible obtener cualquiera de sus fases a partir de  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ ; el  $\text{CaCO}_3$  se obtendría con la reacción  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ . También podría haberse partido, por ejemplo, de  $\text{CaO}$  y  $\text{CaCO}_3$ ; el  $\text{CO}_2$  se obtendría entonces mediante la reacción inversa  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

En general, si en un sistema hay  $n$  especies químicas cuyas cantidades pueden variarse libremente, pero entre ellas son posibles  $r$  reacciones linealmente independientes, el número  $c$  de componentes independientes es igual a  $n-r$ . Conviene notar que hay una cierta libertad para elegir *cuáles* son los componentes independientes. Es su número el que es característico del sistema. Debido a ello, los sistemas pueden clasificarse para su estudio según dicho número y así se habla de *sistemas de un solo componente o cuerpos puros, sistemas de dos componentes o binarios, de tres componentes o ternarios*, etc... En cambio, un mismo sistema puede presentarse de forma homogénea o *monofásico*, en dos fases o *bifásico*, etc... Como advertimos antes, el número y naturaleza de las fases es accidental.

Los sistemas heterogéneos tienen muchas más posibilidades de transformación que los homogéneos. Además de los meros cambios de temperatura, presión, volumen,... son posibles intercambios de materia entre sus fases, de tantas más formas cuantos más componentes tenga el sistema y cuantas más fases existan.

## § 5.2.- Sistemas homogéneos abiertos. Funciones molares parciales

Evidentemente, para abordar el estudio termodinámico de los sistemas heterogéneos, habrá que empezar por el de las fases que los constituyen. Según acabamos de ver, *una fase es un sistema homogéneo abierto*, que puede intercambiar materia libremente con sus vecinas. Las ecuaciones termodinámicas deducidas en el § 4.3 eran válidas para sistemas homogéneos y cerrados, así que nos enfrentamos ahora con el problema de su extensión a *sistemas homogéneos abiertos*. Para ello vamos a necesitar la noción de *función molar parcial*.

Consideremos un sistema homogéneo abierto, formado por  $n_1$  moles del componente **1**,  $n_2$  moles del **2**,... y, en general,  $n_i$  del **i**. Sea **Y** una *magnitud extensiva del sistema*. Si éste estuviera cerrado, **Y** sería función de dos variables termodinámicas, tal como se demostró en el § 4.3. Tomaremos, por comodidad las funciones intensivas **T** y **p**. Cuando el sistema se abre al intercambio de materia con su ambiente, su estado dependerá, además, de la cantidad de materia que contenga de cada uno de sus componentes:

$$Y = Y(T,p,n_1,n_2,\dots,n_i,\dots). \quad (5.2.1)$$

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

$$Y(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\dots,\lambda n_i,\dots) = \lambda Y(T,p,n_1,n_2,\dots,n_i,\dots), \quad (5.2.2)$$

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

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

$$Y_i \equiv \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \quad \forall j \neq i} \quad (5.2.3)$$

De (5.2.2) se desprenden algunas propiedades importantes de las funciones molares parciales. Para deducir la primera de ellas, derivaremos su primer miembro respecto de  $n_i$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y(\dots \lambda n_i \dots)}{\partial n_i} &= \frac{\partial Y(\dots \lambda n_i \dots)}{\partial (\lambda n_i)} \cdot \lambda = \dots \\ &\dots = \lambda Y_i(\dots \lambda n_i \dots) \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

La derivada del segundo miembro de (5.2.2) respecto de  $n_i$  es evidentemente  $\lambda Y_i(\dots n_i \dots)$ , luego al igualar con (5.2.4) obtenemos

$$Y_i(\dots \lambda n_i \dots) = Y_i(\dots n_i \dots), \quad (5.2.5)$$

lo cual demuestra que las funciones molares parciales no se alteran al multiplicar todas las  $n_i$  por un mismo número. Esto significa que las funciones molares parciales no dependen de la cantidad de materia total del sistema, siempre que no se alteren la temperatura, la presión ni la composición. La comprobación matemática de este último hecho es inmediata. Si hacemos  $\lambda = \mathbf{1}/n$ , siendo  $n$  el número total de moles del sistema, los productos  $\lambda n_i$  del primer miembro de (5.2.5) se convierten en  $n_i/n = x_i$ , esto es las fracciones molares de los componentes. En consecuencia, puede escribirse que

$$Y_i = Y_i(T, p, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots). \quad (5.2.6)$$

*Las funciones molares parciales dependen sólo de variables intensivas, luego son funciones de estado intensivas.*

Conviene advertir que (5.2.5) expresa un hecho ya conocido por la teoría de las funciones homogéneas. Como las derivadas de una función homogénea de grado  $g$  son también homogéneas pero de grado  $g-1$ , las derivadas de las funciones extensivas, que son homogéneas de grado  $1$ , serán homogéneas de grado  $0$ , esto es funciones intensivas.

Si, en vez de derivar (5.2.2) respecto de  $n_i$ , lo hacemos respecto de  $\lambda$ , se llega a otro resultado muy importante. En efecto, al derivar miembro a miembro respecto de  $\lambda$  obtenemos

$$\sum_i \frac{\partial Y}{\partial (\lambda n_i)} \cdot \frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda} = Y(T, p, \dots, n_i, \dots). \quad (5.2.7)$$

Si recordamos la definición (5.2.3) de función molar parcial, el primer miembro es  $\sum Y_i(\dots, \lambda n_i, \dots) n_i = \sum Y_i(\dots, n_i, \dots) n_i = \sum Y_i n_i$ . Por tanto, (5.2.7) equivale a

$$Y = \sum Y_i n_i. \quad (5.2.8)$$

Esta expresión es una aplicación inmediata del *Teorema de Euler de las funciones homogéneas* para el caso en que el grado de homogeneidad es  $1$ .

El Teorema de Euler tiene muchas aplicaciones en Termodinámica Química. Si, por ejemplo, multiplicamos y dividimos por  $n$  el segundo miembro de (5.2.8), resulta

$$Y = n \sum Y_i n_i / n = n \sum Y_i x_i, \quad (5.2.9)$$

que evidencia la proporcionalidad entre  $Y$  y la cantidad de materia  $n$  del sistema cuando las  $x_i$  no varían, esto es cuando permanecen constantes su temperatura, presión y composición.

Se define la *función molar media*  $Y_m$  como  $Y/n$ . De acuerdo con (5.2.9),

$$Y_m \equiv Y/n = \sum Y_i x_i. \quad (5.2.10)$$

Cuando un sistema está formado por un solo componente (es un *cuerpo puro*), la expresión (5.2.10) se reduce a  $Y_m = Y_i$ , o sea

$$Y_m = \frac{Y}{n} = \left( \frac{\partial Y}{\partial n} \right)_{T,P}, \quad (5.2.11)$$

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

La derivación parcial implicada en la definición (5.2.3) puede aplicarse, miembro a miembro, a cualquier ecuación que relacione funciones extensivas, o sus derivadas, de una forma lineal. La derivación convierte las funciones extensivas en las correspondientes funciones molares parciales. Se llega así a expresiones de la misma forma, sin más que agregar el subíndice **i** a las funciones extensivas afectadas. Por ejemplo, de las fórmulas (1.4.10), (4.1.10) y (4.3.5) se deducen respectivamente:

$$H_i = U_i + pV_i \quad (5.2.12)$$

$$G_i = H_i - TS_i \quad (5.2.13)$$

$$(\partial G_i / \partial T)_p = -S_i \quad (5.2.14)$$

$$(\partial G_i / \partial p)_T = V_i \quad (5.2.15)$$

que relacionan funciones molares parciales.

### § 5.3.- Ecuaciones termodinámicas generalizadas

Las ecuaciones termodinámicas (4.3.2) a (4.3.5) se dedujeron para *sistemas homogéneos cerrados*. Se trata ahora de extenderlas a *sistemas homogéneos abiertos*. Empezaremos por (4.3.2), que expresa **dU** en función de **dS** y **dV**. Como advertimos en el § 4.3, **S** y **V** son las variables naturales para **U**. Si abrimos el sistema, se añadirán a ellas las cantidades de materia **n<sub>i</sub>** de sus componentes y podremos escribir, por simple diferenciación,

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (5.3.1)$$

En esta expresión hay que notar que las dos primeras derivadas parciales, respecto de  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{V}$ , se han tomado con todas las  $n_i$  constantes. Las derivadas respecto de  $n_i$ , contenidas en el sumatorio, se entienden para todas las  $n_j$ , tales que  $j \neq i$ , constantes. Ahora bien, cuando todas las  $n_i$  permanecen constantes, el sistema está cerrado y se verifican (4.3.2) y (4.3.6), luego podemos dar a (5.3.1) la siguiente forma:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.3.2)$$

en donde hemos hecho

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \quad \forall j \neq i} \quad (5.3.3)$$

$\mu_i$  se denomina *potencial químico* del componente genérico  $i$ . No hay que confundirlo con la energía interna molar parcial  $U_i$ , cuya definición, de acuerdo con (5.2.3), es

$$U_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \quad \forall j \neq i} \quad (5.3.4)$$

que, evidentemente, es una derivada distinta de (5.3.2).

La expresión (5.3.2) es una generalización de (4.3.2), a la cual se reduce cuando el sistema se cierra y todas las  $dn_i$  se anulan.

Las demás ecuaciones termodinámicas se generalizan inmediatamente, siguiendo el mismo proceso aplicado en el § (4.3). Al diferenciar la ecuación de definición de  $\mathbf{H}$  y sustituir  $dU$  por su valor dado por (5.3.2), resulta

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.3.5)$$

que generaliza (4.3.3). La expresión (5.3.5) indica que se verifica

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j \quad \forall j \neq i} \quad (5.3.6)$$

que proporciona otras expresiones para las  $\mu_i$  y que no han de confundirse con las  $H_i$ .

La generalización de (4.3.4) y (4.3.5) sigue procesos análogos:

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.3.7)$$

de donde

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \quad \forall j \neq i} \quad (5.3.8)$$

En cuanto a  $dG$ ,

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.3.9)$$

de donde

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \quad \forall j \neq i} \quad (5.3.10)$$

Este último resultado indica que ahora sí es  $\mu_i = G_i$  y que *el potencial químico es igual a la entalpía libre molar parcial*. Aunque las fórmulas (5.3.3), (5.3.6), (5.3.8) y (5.3.10) proporcionan expresiones equivalentes de  $\mu_i$ , la última es, con diferencia, la más empleada en la práctica.

En cuanto a las ecuaciones (4.3.6) a (4.3.9), las fórmulas de Thomson (4.3.12) y (4.3.13) y las de Maxwell (4.3.14) a (4.3.17), es fácil extender formalmente su validez a los sistemas homogéneos abiertos. Bastará simplemente agregar el subíndice  $n_i$  ( $\forall i$ ) a todas las derivadas parciales, imponiendo así la condición de cierre en las derivaciones.

Nos falta extender todo lo expuesto hasta aquí a los *sistemas heterogéneos*. Consideraremos un sistema genérico, constituido por  $c$  componentes independientes  $1, 2, \dots, i, \dots, c$ , distribuidos entre  $f$  fases  $1, 2, \dots, \alpha, \dots, f$ . Las magnitudes referentes a las fases se identificarán mediante superíndices y las relativas a los componentes mediante subíndices. Los primeros pasos son fáciles. Hay magnitudes extensivas, como la cantidad de sustancia  $n$ , la masa o el volumen  $V$ , que son evidentemente aditivas:

$$V = \sum_{\alpha} V^{\alpha} \quad (5.3.11)$$

$$n = \sum_{\alpha} n^{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{\alpha} \quad (5.3.12)$$

La energía interna  $U$ , la entropía  $S$ , y con ellas la  $H$ ,  $F$  y  $G$ , totales del sistema dependerán de la forma y posiciones relativas de las fases, debido a los efectos superficiales y a las acciones a distancia, especialmente las eléctricas o magnéticas. Para poder obtenerlas por simple adición, análogamente a (5.3.11), será preciso desprestigiar las consecuencias energéticas de tales factores. Cuando eso sea admisible, podremos escribir, por ejemplo,

$$U = \sum_{\alpha} U^{\alpha} \quad (5.3.13)$$

o también

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha} . \quad (5.3.14)$$

Las diferenciales de las funciones extensivas del sistema verificarán relaciones análogas a las precedentes, tales como

$$dU = \sum_{\alpha} dU^{\alpha} , \quad (5.3.15)$$

en donde  $dU^{\alpha}$  vendrá determinada, evidentemente, por (5.3.2), afectada por superíndices  $\alpha$ . Queda, por tanto, resuelto el problema de la formulación de las propiedades extensivas y sus diferenciales en un sistema heterogéneo.

## § 5.4.- Condiciones de equilibrio. Teorema de Gibbs

Para abordar con toda generalidad el estudio del equilibrio termodinámico de un sistema heterogéneo, vamos a suponer que las diversas fases que lo constituyen se encuentran a presiones y temperaturas distintas. Entonces no podremos hacer uso de las condiciones deducidas en el § 4.2, que eran aplicables a sistemas cuya temperatura y presión fuesen las mismas en todos sus puntos. Ahora tendremos que remontarnos al § 3.1, que sí goza de la generalidad ahora requerida. En efecto, aunque en la fórmula (3.1.2) también está implícita la suposición de una misma temperatura  $T$  en todo el sistema, es muy fácil generalizarla. En efecto, si el sistema intercambia calor con el ambiente por varios puntos a diversas temperaturas, aparecerá en el segundo miembro de (3.1.2) una suma  $\sum_n \delta Q_n / T_n$ , en la que  $\delta Q_n$  representa el calor tomado del ambiente por el lugar genérico que se encuentra a la temperatura  $T_n$ . Si el sistema está *aislado*, todas las  $\delta Q_n$  serán nulas y con ellas  $\delta S_e$ . Será, por tanto, de acuerdo con (3.1.1),  $dS = \delta S_i \geq 0$ . En consecuencia, *en un sistema heterogéneo aislado se verifica, en general,  $dS \geq 0$* . Para aplicar esta condición, hay que hallar previamente una expresión de la  $dS$  del sistema.

Si aplicamos la fórmula (5.3.2) de  $dU$  a una fase genérica  $\alpha$  y despejamos  $dS$ , resulta

$$dS^{\alpha} = \frac{1}{T^{\alpha}} (dU^{\alpha} + p^{\alpha} dV^{\alpha} - \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}) . \quad (5.4.1)$$

Si el sistema se encuentra *aislado*, para toda transformación posible se ha de verificar

$$dS = \sum_{\alpha} dS^{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{T^{\alpha}} (dU^{\alpha} + p^{\alpha} dV^{\alpha} - \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}) \geq 0 , \quad (5.4.2)$$

que es la condición general buscada. Para facilitar su comprensión y llegar a conclusiones de aplicación inmediata, la vamos a aplicar a la investigación de algunos casos simples típicos.

a) Equilibrio mecánico.- Primeramente impondremos que todas las fases estén cerradas y que sus energías internas respectivas permanezcan constantes:

$$dn_i^\alpha = 0 \quad (\forall i, \alpha) \quad (5.4.3)$$

$$dU^\alpha = 0 \quad (\forall \alpha). \quad (5.4.4)$$

Supongamos que la fase **1** experimenta una expansión  $dV^1$  a costa de la fase **2**, sin que experimenten cambio alguno los volúmenes de las demás fases:

$$dV^1 + dV^2 = 0 \quad (5.4.5)$$

$$dV^\alpha = 0 \quad (\forall \alpha \neq 1,2), \quad (5.4.6)$$

de modo que el volumen total del sistema permanece fijo. Como la energía interna del sistema tampoco cambia, el sistema estará aislado y se tendrá que verificar (5.4.2). Si, además, suponemos que las fases **1** y **2** se encuentran a una misma temperatura **T**, dicha condición se reducirá a

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (p^1 dV^1 + p^2 dV^2) = \dots \\ \dots &= \frac{1}{T} (p^1 - p^2) dV^1 \geq 0 \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

Si el sistema está en equilibrio, **S** habrá de ser máxima, luego  $dS = 0$ . Como  $dV^1$  es arbitraria, tendrá que anularse su coeficiente y será  $p^1 = p^2$ . Mediante la repetición sistemática del razonamiento a todo par de fases, se extiende la condición de igualdad a las presiones de todas las fases:

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\alpha = \dots = p^f. \quad (5.4.8)$$

Este resultado expresa las condiciones de *equilibrio mecánico*, que muestran que, *en un sistema heterogéneo en equilibrio termodinámico, todas sus fases han de encontrarse a una misma presión*. Las condiciones (5.4.8) habrán de satisfacerse siempre que no existan tabiques rígidos entre las fases, que impidan los procesos del tipo (5.4.5). Cuando hay tales tabiques, no habrá igualdad de presiones en el estado de equilibrio. Así ocurre, por ejemplo, en el *equilibrio osmótico*, que se estudiará más adelante.

Volvamos a (5.4.7). Si las presiones no fueran iguales, el sistema no estaría en equilibrio y sería  $dS > 0$ . Supongamos que  $p^1 > p^2$ ; en tal caso, para que sea  $dS > 0$ , tendrá que ser  $dV^1 > 0$ , se producirán aceleraciones en las zonas de contacto entre ambas fases y aumentará irreversiblemente el volumen de la fase **1**. El proceso se prolongará hasta que se igualen las presiones y se alcance el equilibrio. En general, puede afirmarse que *la presión es la propiedad intensiva que promueve las aceleraciones locales de materia*.

b) Equilibrio térmico.- Ahora impondremos, como en el caso anterior, que todas las fases permanezcan cerradas y se verifique, por tanto, (5.4.3) y que no cambie el volumen de ninguna de las fases:

$$dV^\alpha = 0 \quad (\forall \alpha). \quad (5.4.9)$$

Satisfechas las condiciones anteriores, supongamos que la fase **1** gana la energía interna  $dU^1$ , cedida por la fase **2**, permaneciendo constantes las energías internas de todas las demás fases:

$$dU^1 + dU^2 = 0 \quad (5.4.10)$$

$$dU^\alpha = 0 \quad (\forall \alpha \neq 1,2). \quad (5.4.11)$$

Todos estos hechos equivalen a decir que se transfiere la cantidad de calor  $dU^1$  de la fase **2** a la **1**, en tanto que el sistema se mantiene aislado. La condición (5.4.2) se convierte ahora en

$$dS = \frac{1}{T^1} dU^1 + \frac{1}{T^2} dU^2 = \left( \frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right) dU^1 \geq 0. \quad (5.4.12)$$

En equilibrio, ha de ser  $dS = 0$  y, como  $dU^1$  es arbitraria, se verificará  $T^1 = T^2$ . Al extender esto a todas las fases, obtenemos las condiciones de *equilibrio térmico*:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\alpha = \dots = T^f. \quad (5.4.13)$$

*Las fases de un sistema heterogéneo en equilibrio termodinámico han de encontrarse todas a una misma temperatura.* En tanto que las temperaturas sean distintas, (5.4.12) indica que pasará calor irreversiblemente de las fases calientes a las frías hasta lograr la igualdad de temperaturas, siempre que sea posible la transmisión de calor entre fases, que es lo más frecuente. *La temperatura es la propiedad intensiva que gobierna los flujos de calor entre fases.*

c) Equilibrio químico entre fases.- Las condiciones de equilibrio mecánico y térmico, acabadas de deducir, no son más que la expresión rigurosa de unos hechos amplísimamente comprobados en la experiencia cotidiana, hasta el punto de ser aceptados muchas veces como evidentes. Ahora hemos comprobado que son, en rigor, manifestaciones de la aproximación espontánea al equilibrio, gobernada por el Segundo Principio. Ahora, en cambio, vamos a situarnos en unas circunstancias en que lo que tiene que ocurrir no es tan evidente empíricamente como en las anteriores. El resultado a que llegaremos es fundamental en los equilibrios entre fases.

Consideremos una situación en que permanezcan invariables las energías internas y los volúmenes de todas las fases y se satisfagan, en consecuencia, las condiciones (5.4.4) y (5.4.9). Supongamos que, en tales condiciones, pasa la cantidad de sustancia  $dn_i^1$  del componente  $i$  de la fase **2** a la **1**, permaneciendo constantes todas las demás:

$$dn_i^1 + dn_i^2 = 0 \quad (5.4.14)$$

$$dn_i^\alpha = 0 \quad (\forall \alpha \neq 1,2) \quad (5.4.15)$$

$$dn_j^\alpha = 0 \quad (\forall \alpha, \forall j \neq i). \quad (5.4.16)$$

El sistema permanece aislado y sigue siendo aplicable (5.4.2). Si las fases **1** y **2** se encuentran a una misma temperatura  $T$ , podemos escribir

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (-\mu_i^1 dn_i^1 - \mu_i^2 dn_i^2) = \dots \\ \dots &= \frac{1}{T} (\mu_i^2 - \mu_i^1) dn_i^1 \geq 0 \end{aligned} \quad (5.4.17)$$

En equilibrio será  $dS = 0$  y, como  $dn_i^1$  es arbitraria, ha de ser  $\mu_i^1 = \mu_i^2$ . Al extender este resultado a todas las fases y todos los componentes, llegamos a las condiciones de *equilibrio químico entre fases*:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\alpha = \dots = \mu_i^f \quad (\forall i), \quad (5.4.18)$$

que son la expresión del *Teorema de Gibbs*. Este importantísimo teorema impone que, *en un sistema heterogéneo en equilibrio termodinámico, el potencial químico de cada uno de sus componentes ha de ser el mismo en todas las fases*. Si no se cumplen estas condiciones, (5.4.17) indica que todo componente tiende a pasar espontáneamente de las fases en que su potencial químico sea mayor a aquéllas en las que sea menor. Estos intercambios de materia entre fases se prolongarán hasta lograr que cada componente tenga un mismo potencial químico en todas las fases del sistema. *El potencial químico es la propiedad intensiva que impulsa los flujos de materia entre fases*.

Si las paredes que separan las fases fuesen impermeables a un cierto componente  $i$ , no se verificaría (5.4.18) para dicho componente. Investigaremos este caso en detalle más adelante, cuando estudiemos el *equilibrio osmótico*.

## § 5.5.- Ecuaciones termodinámicas en sistemas heterogéneos

En el § 5.3 hemos visto cómo las propiedades extensivas de un sistema heterogéneo - esté o no en equilibrio - pueden expresarse como la suma de sus valores en las diversas fases del sistema. De ello se ha hecho uso en el § 5.4 para formular la  $dS$  total. Ahora vamos a volver sobre la cuestión para investigar qué ocurre en equilibrio.

Siguiendo el mismo orden que en el § 5.3 para una fase, empezaremos por  $dU$ . De acuerdo con (5.3.15) y (5.3.2), podemos escribir

$$dU = \sum_{\alpha} dU^{\alpha} = \sum_{\alpha} (T^{\alpha} dS^{\alpha} - p^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}). \quad (5.5.1)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, se verificarán, por lo pronto, las condiciones (5.4.8) y (5.4.13) de equilibrio mecánico y térmico, de modo que todas las  $p^{\alpha}$  serán iguales a una misma presión  $p$  (presión del sistema) y todas las  $T^{\alpha}$  lo serán a una misma  $T$  (temperatura del sistema):

$$\begin{aligned} dU &= T \sum_{\alpha} dS^{\alpha} - p \sum_{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = \dots \\ &\dots = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}. \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

Como se han de satisfacer, además, las condiciones (5.4.18) de equilibrio químico, podemos asignar a cada componente genérico  $i$  un mismo potencial químico  $\mu_i$  en todas las fases. Entonces la doble suma de (5.5.2) verificará

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = \sum_i (\mu_i \sum_{\alpha} dn_i^{\alpha}) = \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.5.3)$$

ya que

$$dn_i = \sum_{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (5.5.4)$$

representa la cantidad elemental de componente  $i$  que entra en el sistema. Al sustituir (5.5.3) en (5.5.2), resulta

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (5.5.5)$$

que tiene exactamente la misma forma que (5.3.2), que se dedujo para un sistema homogéneo abierto. Es inmediato llegar a conclusiones análogas para  $dH$ ,  $dF$  y  $dG$ . Por tanto, *las ecuaciones termodinámicas de un sistema heterogéneo abierto en equilibrio termodinámico tienen la misma forma que las de un sistema homogéneo abierto*.

Si se cierra el sistema, serán nulas todas las  $dn_i$  en (5.5.5) y sus análogas; se verificarán, pues, las ecuaciones (4.3.2) a (4.3.5), que se dedujeron para sistemas homogéneos cerrados. Podemos concluir que *los sistemas cerrados en equilibrio, tanto homogéneos como heterogéneos, verifican las mismas ecuaciones termodinámicas*. En consecuencia, análogamente a los sistemas homogéneos, *el estado de un sistema heterogéneo cerrado en equilibrio queda determinado por dos variables*. Esto último no es tan simple como podría parecer a primera vista, ya que las relaciones (T,p,V) en los sistemas heterogéneos pueden presentar singularidades muy importantes, como vamos a ver enseguida.

## § 5.6.- Regla de las fases

En el § 5.4 se ha demostrado que el equilibrio termodinámico en un sistema heterogéneo viene determinado por las condiciones (5.4.8), (5.4.13) y (5.4.18), que afectan sólo a *propiedades intensivas*. Esto indica que el equilibrio no es afectado por variaciones en las cantidades de materia de las fases, siempre que no se alteren sus composiciones respectivas, ni la temperatura o la presión del sistema. Pueden producirse, pues, intercambios de materia entre las fases, o entre éstas y el ambiente, manteniendo el equilibrio termodinámico.

En este punto es posible plantearse la siguiente cuestión: En un sistema *heterogéneo abierto*, que se presenta en forma de **f** fases en equilibrio, ¿qué posibilidades existen de alterar su temperatura, su presión o las composiciones de las fases manteniendo el equilibrio? Entenderemos que se destruye el equilibrio cuando se forman fases nuevas o desaparecen algunas de las existentes en el sistema.

Para investigar este asunto, consideraremos *un sistema heterogéneo abierto en equilibrio*, formado por **c** componentes independientes, que se presenta en forma de **f** fases determinadas. Por estar en equilibrio, satisfará por lo pronto las condiciones de equilibrio mecánico y térmico, por lo que todas sus fases se encontrarán a una misma presión **p** y temperatura **T**. Sólo nos queda por aplicar el *teorema de Gibbs* (5.4.18) a los potenciales químicos de los componentes. El potencial químico genérico  $\mu_i^\alpha$  es una *función molar parcial* que satisfará (5.2.6):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(T, p, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_i^\alpha, \dots, x_c^\alpha). \quad (5.6.1)$$

Al igualar los potenciales químicos de un mismo componente en todas las **f** fases, el teorema de Gibbs se traduce en **f-1** ecuaciones en **T**, **p** y las  $x_i^\alpha$ . Al extenderlo a los **c** componentes independientes, se originará un total de **c(f-1)** ecuaciones.

Como acabamos de indicar, las incógnitas que han de determinarse son  $T$ ,  $p$  y las fracciones molares  $x_i^\alpha$ . En cada una de las  $f$  fases hay  $c$  fracciones molares, que hacen un total de  $cf$  para el sistema. Al agregar la  $T$  y la  $p$ , se concluye que el número total de incógnitas es  $cf+2$ . Para determinarlas disponemos de las  $c(f-1)$  ecuaciones aportadas por el teorema de Gibbs y las  $f$  relaciones que expresan que la suma de las fracciones molares en cada fase ha de ser la unidad:

$$\sum_i x_i^\alpha = \sum_i \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} = \frac{n^\alpha}{n^\alpha} = 1 \quad (\forall \alpha) \quad (5.6.2)$$

Para que el sistema de ecuaciones así constituido sea compatible, es condición necesaria que el número de ecuaciones no exceda al de incógnitas:

$$c(f-1) + f \leq cf + 2, \quad (5.6.3)$$

o también

$$f - c \leq 2. \quad (5.6.4)$$

Si llamamos  $l$  a la diferencia entre  $f-c$  y  $2$ , podemos escribir

$$f + l = c + 2, \quad (5.6.5)$$

en donde  $l$  es un número natural, incluido el cero.

La ecuación (5.6.5) es la expresión de la *regla de las fases* y determina *el número  $l$  de variables intensivas que pueden ser alteradas en un sistema abierto sin destruir el equilibrio*. El número  $l$  se denomina *número de grados de libertad, número de libertades o variancia* del sistema. Según que  $l$  sea igual a  $0, 1, 2, \dots$  se dice que el sistema es *invariante, monovariante, bivalente o plurivariante*.

Todo lo anterior se refiere a un *sistema abierto*, en el que es posible alterar las  $x_i^\alpha$  mediante las adiciones o sustracciones de materia que sean precisas. Si se cierra el sistema, aparecen unas nuevas condiciones que es indispensable tomar en consideración para no incurrir en errores de bulto al aplicar la regla de las fases. Al cerrar el sistema, quedan fijadas las cantidades totales de sustancia  $n_i$  de cada componente. Tendremos entonces  $c$  condiciones adicionales:

$$\sum_\alpha n_i^\alpha = n_i \quad (\forall i). \quad (5.6.6)$$

Pero ahora, además de las  $cf+2$  variables intensivas, aparecen como incógnitas las  $f$  cantidades totales de materia  $n^\alpha$  de cada fase, que determinan cómo se reparte la total del sistema entre las fases que lo constituyen. Entonces, mediante relaciones de la forma

$$n_i^\alpha = n^\alpha x_i^\alpha \quad (\forall i, \alpha), \quad (5.6.7)$$

hallaremos la cantidad de sustancia de cada uno de los componentes de cada fase. Se puede llegar así a la *determinación de todas las propiedades intensivas y extensivas del sistema*.

Ahora tenemos las  $\mathbf{c}(\mathbf{f}-1)+\mathbf{f}$  ecuaciones de (5.6.3) más las  $\mathbf{c}$  (5.6.6), y las  $\mathbf{cf}+2$  incógnitas de (5.6.3) más las  $\mathbf{f}$  cantidades de materia  $n^\alpha$  de cada fase. La diferencia entre el número de incógnitas y el de ecuaciones será, por tanto,

$$[\mathbf{cf} + 2 + \mathbf{f}] - [\mathbf{c}(\mathbf{f}-1) + \mathbf{f} + \mathbf{c}] = 2 ; \quad (5.6.8)$$

luego en estas circunstancias quedan siempre *dos variables arbitrarias*, como era de esperar, ya que se trata de un *sistema cerrado en equilibrio*. Las libertades del sistema siguen siendo  $\mathbf{l}$ , representando el número de variables intensivas que quedan libres cuando el sistema está abierto. Si se impone la condición de cierre, quedarán dos variables arbitrarias, que podrán ser ahora intensivas o extensivas, cuestión que vamos a discutir a continuación.

a) Sistema plurivariante.- En este caso

$$\mathbf{l} = \mathbf{c} - \mathbf{f} + 2 > 2 . \quad (5.6.9)$$

Si el sistema está abierto, podemos fijar la  $\mathbf{T}$  y la  $\mathbf{p}$  y todavía quedarán  $\mathbf{l}-2 = \mathbf{c}-\mathbf{f}$  fracciones molares indeterminadas.

Si se cierra el sistema, quedan fijadas las  $n_i$ , lo que da origen a  $\mathbf{c}$  ecuaciones (5.6.6), y aparecen como  $\mathbf{f}$  nuevas incógnitas las cantidades de materia totales  $n^\alpha$  de las fases. Sumadas éstas a las  $\mathbf{c}-\mathbf{f}$  fracciones molares que nos quedaron sin determinar cuando el sistema estaba abierto, completan un total de  $\mathbf{c}$  incógnitas, que se determinarán mediante las  $\mathbf{c}$  ecuaciones (5.6.6).

b) Sistema bivalente. En rigor, es un caso particular del anterior. Ahora

$$\mathbf{l} = \mathbf{c} - \mathbf{f} + 2 = 2 , \quad (5.6.10)$$

luego  $\mathbf{f} = \mathbf{c}$ . Si fijamos  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{p}$ , quedan determinadas todas las fracciones molares. Al cerrar el sistema, se originan las  $\mathbf{c}$  ecuaciones (5.6.6) para determinar  $\mathbf{f} = \mathbf{c}$  incógnitas  $n^\alpha$ .

c) Sistema monovariante.- Se produce un hecho singular: El sistema tiene *una sola libertad*, pero, si se le cierra, quedarán libres *dos variables*. Para compatibilizar estos dos hechos, será preciso que *una de las dos variables sea extensiva*, ya que sólo puede alterarse una intensiva. Para analizar este caso, aplicaremos como siempre la regla de las fases:

$$l = c - f + 2 = 1, \quad (5.6.11)$$

luego  $f = c + 1$ . Sólo puede fijarse arbitrariamente una variable intensiva. Si, por ejemplo, fijamos la  $p$ , quedarán determinadas la  $T$  y todas las  $x_i^a$ . Al cerrar el sistema, tendremos  $c$  ecuaciones (5.6.6) para  $f = c + 1$  incógnitas, lo que dejará una arbitraria. Queda comprobado, por tanto, que *un sistema monovariante cerrado en equilibrio tiene indeterminadas una propiedad intensiva y otra extensiva*.

Como consecuencia, en un sistema monovariante cerrado en equilibrio, quedará indeterminada la cantidad de materia de una fase, que podrá fijarse arbitrariamente. También podría establecerse de antemano el valor de alguna otra propiedad extensiva del sistema, tal como su volumen total, para disponer de la ecuación adicional necesaria.

d) Sistema invariante.- No puede alterarse ninguna propiedad intensiva. Al cerrar el sistema, por tanto, *las dos variables independientes tendrán que ser extensivas*. En este caso,

$$l = c - f + 2 = 0 \quad (5.6.12)$$

y, en consecuencia,  $f = c + 2$ . Quedan determinadas la  $T$ , la  $p$  y todas las  $x_i^a$ . Si se cierra el sistema, tendremos  $c$  ecuaciones para  $f = c + 2$  incógnitas, luego quedan arbitrarias dos propiedades extensivas. *Un sistema invariante, cerrado y en equilibrio tiene fijas todas sus propiedades intensivas y libres dos extensivas*.

# CAPÍTULO 6

## CUERPOS PUROS

### § 6.1.- Generalidades

En este capítulo y el siguiente vamos a aplicar la teoría desarrollada en el capítulo precedente al estudio termodinámico de los sistemas que más usualmente se manejan en las aplicaciones, que son los formados por uno o dos componentes independientes.

Los sistemas más simples son los formados por *un solo componente*, o *cuerpos puros*. Al aplicar la regla de las fases a un sistema que tiene un componente independiente ( $c = 1$ ), pueden darse los casos siguientes:

a) Una sola fase:  $f = 1$ ;  $l = 2$ . *Sistema bivariante*. Como ahora no hay fracciones molares que determinar (todas las  $x_i^a$  son la unidad), quedan arbitrarias  $T$  y  $p$ .

b) Dos fases:  $f = 2$ ;  $l = 1$ . *Sistema monovariante*. Ha de existir una dependencia funcional  $\phi(T, p) = 0$ , puesto que, fijada una de ellas, queda determinada la otra.

c) Tres fases:  $f = 3$ ;  $l = 0$ . *Sistema invariante*. Quedan determinadas  $T$  y  $p$ , sin alteración alguna posible.

Como  $l$  no puede ser negativa, *no es posible la coexistencia de más de tres fases en equilibrio*. Existen cuerpos puros que tienen más de tres formas distintas posibles (por ejemplo, gas, líquido y dos formas sólidas cristalinas diferentes), pero sólo podrán coexistir en equilibrio tres de ellas como máximo.

Puesto que el número máximo posible de libertades en estos sistemas es **2**, pueden representarse gráficamente en *diagramas bidimensionales*, tomando como coordenadas  $T$  y  $p$ . Se construyen así los *diagramas de equilibrio*. En ellos habrá *regiones* (bidimensionales) en las que será estable una sola fase, *líneas* sobre las que se encontrarán en equilibrio dos fases, y *puntos* en los que coexistan tres fases en equilibrio, o *puntos triples*.

Como indica la fórmula (5.2.11), *en las fases de un solo componente, las funciones molares parciales son iguales a las funciones molares medias*. Además, al ser iguales a la unidad todas las fracciones molares, las funciones molares parciales (o medias), dependerán sólo de **T** y **p**. Estos hechos simplifican notablemente el estudio de los cuerpos puros. Por ejemplo, el volumen molar parcial de una fase pura es simplemente su volumen molar (volumen/cantidad de sustancia), magnitud intensiva que es función de **T** y **p**.

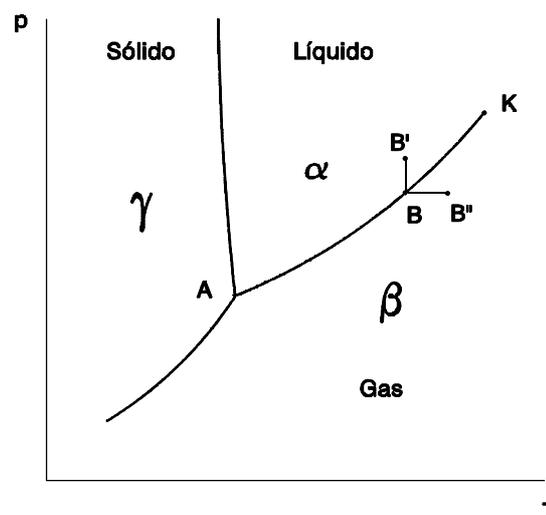


Figura 6.2.1

## § 6.2.- Diagramas de equilibrio

En la figura 6.2.1 se representa el diagrama de equilibrio correspondiente a una sustancia que puede presentarse en forma de tres fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Como no hay más que un componente, suprimiremos el subíndice y denominaremos  $\mu^\alpha$ ,  $\mu^\beta$  y  $\mu^\gamma$  a los potenciales químicos del único componente, los cuales son, a su vez, iguales a las entalpías libres molares medias  $G_m^\alpha$ ,  $G_m^\beta$  y  $G_m^\gamma$ .

En la región en que es estable la fase  $\alpha$ , tendrá que ser  $G_m^\alpha < G_m^\beta$  y  $G_m^\alpha < G_m^\gamma$ , ya que la entalpía libre del sistema será la menor cuando todo él se encuentre en forma de fase  $\alpha$ . Análogamente ocurrirá en las regiones de estabilidad de las fases  $\beta$  y  $\gamma$ .

En la línea en que es estable una mezcla de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , se verificará

$$G_m^\alpha = G_m^\beta, \quad (6.2.1)$$

que es la expresión del teorema de Gibbs (5.4.18) en el equilibrio  $\alpha, \beta$ . Como  $G_m^\alpha$  y  $G_m^\beta$  son funciones de **T** y **p**, (6.2.1) determina la ecuación de la curva de equilibrio. Se verifican relaciones análogas a (6.2.1) en las líneas de equilibrio  $\beta, \gamma$  y  $\gamma, \alpha$ .

El punto triple **A** quedará determinado, evidentemente, por las ecuaciones

$$G_m^\alpha = G_m^\beta = G_m^\gamma. \quad (6.2.2)$$

Por él han de pasar, en consecuencia, las tres líneas de equilibrio.

Una vez determinadas las líneas de equilibrio, vamos a investigar la posición de las zonas de estabilidad de las fases respecto de dichas líneas. Consideremos un punto **B'** en la región de equilibrio de la fase  $\alpha$ , infinitamente próximo a la línea de equilibrio  $\alpha, \beta$ . En él se ha de verificar

$$G_{m,B'}^\alpha < G_{m,B'}^\beta . \quad (6.2.3)$$

Tracemos la isoterma **B'B** hasta la línea de equilibrio  $\alpha, \beta$ . Podemos escribir, despreciando infinitésimos de orden superior,

$$\left. \begin{aligned} G_{m,B'}^\alpha &= G_{m,B}^\alpha + \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial p} \right)_T dp \\ G_{m,B'}^\beta &= G_{m,B}^\beta + \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \right\} \quad (6.2.4)$$

y, al sustituir en (6.2.3), como  $dp > 0$ ,

$$\left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial p} \right)_T < \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial p} \right)_T , \quad (6.2.5)$$

de donde, por aplicación de (4.3.9), resulta

$$V_m^\alpha < V_m^\beta . \quad (6.2.6)$$

Esto indica que *la fase estable por encima de la línea de equilibrio es la de menor volumen molar (o específico)*.

Análogamente, para el punto **B''** sobre la isobara infinitamente pequeña **BB''** será

$$G_{m,B''}^\beta < G_{m,B''}^\alpha . \quad (6.2.7)$$

Como en el caso anterior,

$$\left. \begin{aligned} G_{m,B''}^\alpha &= G_{m,B}^\alpha + \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial T} \right)_p dT \\ G_{m,B''}^\beta &= G_{m,B}^\beta + \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial T} \right)_p dT \end{aligned} \right\} \quad (6.2.8)$$

y, al sustituir en (6.2.7), como  $d\mathbf{T} > \mathbf{0}$ ,

$$\left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial T}\right)_P, \quad (6.2.9)$$

de donde, por aplicación de (4.3.9), resulta

$$-S_m^\alpha > -S_m^\beta; S_m^\beta - S_m^\alpha > 0. \quad (6.2.10)$$

Como el calor de transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  verifica, según (3.2.8),

$$\Delta H_{m,\alpha-\beta} = T(S_m^\beta - S_m^\alpha), \quad (6.2.11)$$

tendrá que ser positivo y *la fase estable a la derecha de la línea de equilibrio es la que absorbe calor al formarse.*

Vamos a aplicar estos resultados a un cuerpo que se pueda presentar de tres formas: sólido, líquido y gas. Como la fase gaseosa es la de mayor volumen molar y absorbe calor al formarse a partir de cualquiera de las otras dos, su región de estabilidad se encontrará hacia abajo y la derecha de ambas (región  $\beta$  de la fig. 6.2.1). Como la fase líquida absorbe calor al formarse a partir de la sólida y su volumen molar es siempre menor que el de la fase gaseosa, será estable hacia arriba y la derecha (región  $\alpha$ , de la fig. 6.2.1). Las líneas de equilibrio sólido-gas y líquido-gas tendrán siempre derivada  $dp/dT$  positiva, puesto que el volumen molar del gas es siempre mayor que el del sólido o el líquido. Corrientemente ocurre lo mismo con la línea de equilibrio sólido-líquido, pero existen excepciones, como en el caso del agua, en que el volumen molar del sólido es ligeramente mayor que el del líquido; en tales casos la derivada es negativa y ésta es la situación dibujada en la fig 6.2.1.

### § 6.3.- Ecuación de Clapeyron

Una vez resuelto el problema de localizar las regiones de estabilidad de las fases a uno y otro lado de las líneas de equilibrio, vamos a enfrentarnos con la deducción de las ecuaciones de dichas líneas. A primera vista, el problema parecería resuelto con la ecuación (6.2.1). Desgraciadamente ese planteamiento no sería realista, porque no es frecuente disponer de expresiones  $G_m(\mathbf{T}, \mathbf{p})$  que determinen las entalpías libres molares en función de temperatura y presión. Hay otra manera de atacar el problema, que consiste en hallar la ecuación diferencial de las líneas de equilibrio. Por este camino es posible resolver el problema a partir de datos experimentales más fáciles de conseguir.

Para deducir la ecuación diferencial de la curva de equilibrio entre las fases genéricas  $\alpha$  y  $\beta$ , consideraremos dos estados de equilibrio infinitamente próximos, que vendrán representados por sendos puntos sobre la línea de equilibrio. Para dichos dos estados se satisfará la condición de equilibrio (6.2.1):

$$\left. \begin{aligned} (T, p): \quad G_m^\alpha &= G_m^\beta \\ (T+dT, p+dp): \quad G_m^\alpha + dG_m^\alpha &= G_m^\beta + dG_m^\beta, \end{aligned} \right\} \quad (6.3.1)$$

de donde resulta, por sustracción,

$$dG_m^\alpha = dG_m^\beta \quad (6.3.2)$$

y al aplicar (4.3.5),

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp, \quad (6.3.3)$$

o también

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (6.3.4)$$

en donde  $\Delta S$  y  $\Delta V$  representan los incrementos experimentados por  $S$  y  $V$  al pasar un mol, o en general, una misma cantidad de sustancia de la forma  $\alpha$  a la  $\beta$ .  $\Delta S$  puede ser expresado mediante (6.2.11) en función del calor de transformación molar, que se representa usualmente por  $\lambda$ ; entonces (6.3.4) toma la forma siguiente:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V_m}, \quad (6.3.5)$$

que es la *ecuación de Clapeyron*, una de las más importantes de la Termodinámica Química.

Es interesante resaltar la semejanza formal entre (6.3.4) y la fórmula de Maxwell (4.3.16). En realidad refleja el hecho de que (6.3.4) puede deducirse directamente a partir de (4.3.16), ya que se trata de aplicar ésta a un sistema cerrado en equilibrio, que tiene la singularidad de ser monovariante. El lector puede desarrollar por sí mismo los razonamientos que establecen la conexión entre ambas fórmulas.

En (6.3.5) se aprecia que, siempre que  $\Delta V_m$  y  $\lambda$  tengan el mismo signo,  $dp/dT$  será positiva, lo cual está de acuerdo con lo expuesto en el § 6.2. Por el contrario, en el caso del equilibrio hielo-agua, por ejemplo,  $\Delta V_m$  es negativo y  $\lambda$  positivo; en consecuencia  $dp/dT$  es

negativa y, al aumentar la presión, disminuirá la temperatura de equilibrio. A esto se debe el *rehielo*, que consiste en la fusión local del hielo a 0°C en los lugares en que se le aplique una presión superior a 1 atm. Este fenómeno facilita el patinaje sobre hielo y el flujo descendente de los glaciares.

Para integrar la ecuación de Clapeyron es preciso formular  $\Delta V_m$  y  $\lambda$  en función de **T** y **p**. Cuando se aplica a sistemas condensados sólido-líquido o sólido-sólido, como generalmente se limita a intervalos de temperatura moderados, pueden suponerse constantes ambos parámetros y la integración es inmediata. Cuando una de las fases es gaseosa, la cuestión se complica algo y la investigaremos a continuación.

## § 6.4.- Equilibrios líquido-vapor

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

La vaporización de un líquido se ha de producir forzosamente en la superficie de contacto líquido-vapor. Si partimos de una sustancia estable en su forma líquida y la calentamos a presión constante, cuando su presión de vapor se haga igual a la aplicada al sistema, se iniciará la vaporización simultáneamente en muchos puntos del interior del líquido, formándose burbujas de vapor. Este fenómeno se llama *ebullición*. La temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la aplicada recibe el nombre de *punto de ebullición* del líquido a dicha presión. El *punto de ebullición normal* es aquella temperatura a la que la presión de vapor es igual a **1 atm**. Hay que advertir aquí que, aunque actualmente la presión normal es igual a **1 bar**, *las temperaturas de transformación normales* (fusión, ebullición, etc...) *se refieren a la presión de 1 atm*. En las transformaciones entre formas condensadas (sólidas o líquidas), el paso de una a otra presión tiene un efecto despreciable. Cuando una de las fases es gaseosa (vaporización o sublimación), existen pequeñas diferencias, que se pueden calcular fácilmente con la ecuación de Clapeyron (6.3.5), o mejor con la de Clausius-Clapeyron, que vamos a deducir inmediatamente.

Con la ayuda de la ecuación de Clapeyron es fácil estimar cómo varía la presión de vapor de un líquido (o sólido) con la temperatura cuando los valores de presión y de los intervalos de temperatura son moderados. Como el volumen molar de la fase líquida (o sólida) es pequeño comparado con el de la gaseosa y el comportamiento de ésta puede suponerse ideal, se verifica

$$\Delta V_m \approx V_{m,\text{gas}} = RT/p \quad (6.4.1)$$

y, al sustituir en (6.3.5), obtenemos

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda dT}{RT^2} , \quad (6.4.2)$$

que, si suponemos  $\lambda$  constante, se integra inmediatamente:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) . \quad (6.4.3)$$

Esta es la llamada *ecuación de Clausius-Clapeyron*, muy útil en los cálculos de presiones de vapor.

La integral indefinida de (6.4.2) es

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + A , \quad (6.4.4)$$

en donde **A** es una constante. De aquí se infiere que

$$p = B e^{-\frac{\lambda}{RT}} , \quad (6.4.5)$$

si representamos  $e^A$  mediante otra constante **B**.

El resultado (6.4.5) precedente indica que la presión de vapor varía muy fuertemente con la temperatura. Por este motivo, el comportamiento de un sistema líquido-vapor es radicalmente diferente que el de un gas seco frente a los cambios de temperatura y ha de tenerse muy en cuenta en el manejo de tales sistemas y en la determinación de la resistencia mecánica de los recipientes que los contengan.

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



$$x \equiv n_g/n . \quad (6.5.2)$$

El valor de la calidad está comprendido entre **0**, para el líquido saturado, y **1**, para el vapor saturado. Si dividimos (6.5.1) por **n** y aplicamos la definición (6.5.2), resulta

$$V_m = xV_{mg} + (1-x)V_{ml} , \quad (6.5.3)$$

que es muy útil en el manejo de estados contenidos en la región de saturación.

Conforme aumenta la temperatura de la isoterma, los puntos **B** y **C** se van aproximando, hasta llegar a un límite en el que el tramo horizontal **BC** se reduce a un punto de inflexión con tangente horizontal. Esto ocurre a una temperatura  $T_c$ , que no es otra que la temperatura crítica, a la que se desvanece la diferencia entre líquido y vapor. En el diagrama se evidencia que a  $T_c$  los volúmenes molares del líquido y el vapor se hacen iguales, como ha de ocurrir con todas las demás propiedades intensivas de ambas fases.

Por encima de la temperatura crítica, no se produce condensación y el sistema es siempre homogéneo. Si, por ejemplo, partimos del estado **A** y calentamos el gas a volumen constante hasta una temperatura  $T_2 > T_c$ , según la isocora **AM** y lo enfriamos a presión constante hasta el estado **N** a la temperatura  $T_1 < T_c$ , hemos pasado del estado gaseoso en **A** al estado líquido en **N** sin que el sistema deje de ser homogéneo ni se produzca condensación en ningún instante.

## § 6.6.- Ecuaciones de estado de los gases reales

La ecuación de estado (1.5.1) del gas ideal puede ser considerada en la práctica como una aproximación válida para todo gas real a presiones bajas. Para que una ecuación de estado sea aplicable, en general, a cualquier gas real en dominios amplios de presión y temperatura, tendrá que contener ciertos parámetros o *constantes características*, cuyos valores dependerán del gas concreto a que se aplique. En otras palabras, (1.5.1) contiene sólo la *constante universal R* y es aplicable a *todos* los gases ideales. Para los gases reales, en cambio, es preciso que en la ecuación de estado aparezcan parámetros propios de cada gas.

Una ecuación de estado muy conocida, que suele proporcionar aproximación suficiente en muchos casos, es la de *van der Waals*. Su fundamento radica en la introducción de unos términos correctores en la ecuación de estado del gas ideal, que reflejen los siguientes efectos:

- Debido a las fuerzas de atracción intermoleculares, llamadas de *van der Waals*, la presión ejercida por un gas real es menor que la del ideal en las mismas circunstancias. Este efecto es tanto más perceptible cuanto menor es la presión.

- Como cada molécula de un gas real ocupa un cierto volumen (no es un móvil puntual como en el gas ideal), el volumen ocupado por un gas real es mayor que el que tendría el gas ideal en condiciones análogas. Se hace más acusado cuando el gas está comprimido, ocupando un volumen relativamente pequeño.

Formularemos la ecuación de van der Waals para un mol de gas. Si fuera ideal, se verificaría  $pV_m = RT$ . Para tener en cuenta el primer efecto, se suma a la presión  $p$  ejercida por el gas real un término  $a/V_m^2$ , cuyo valor es inversamente proporcional al cuadrado del volumen. El coeficiente  $a$  se llama *constante de van der Waals*. En cuanto al segundo efecto, se resta del volumen  $V_m$  el *volumen excluido*  $b$ , que es muy fácil de estimar en función del volumen propio de las moléculas, suponiendo que éstas son esferas rígidas de radio  $r$ . En la figura 6.6.1 se observa que el volumen excluido por un par de moléculas es igual al de una esfera de radio  $2r$ , ya que las moléculas no pueden aproximarse más. El volumen excluido será, pues,  $(4/3)\pi(2r)^3$  por par de moléculas y  $(2/3)\pi(2r)^3$  por molécula, o sea  $N(16/3)\pi r^3$  por mol, si representamos por  $N$  el *número de Avogadro*. El volumen ocupado por las  $N$  moléculas que forman un mol, llamado *covolumen*, será, evidentemente,  $N(4/3)\pi r^3$ , luego el volumen excluido  $b$  es igual al cuádruple del covolumen.

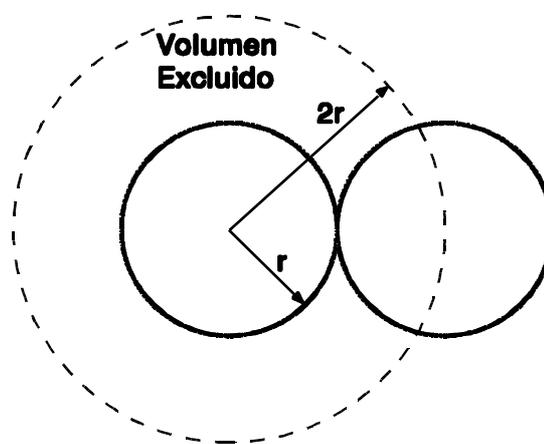


Figura 6.6.1

Al introducir los dos términos correctivos anteriores en la ecuación de estado de un mol de gas ideal, resulta

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad , \quad (6.6.1)$$

que es la *ecuación de estado de van der Waals* para un mol. Su forma para **n** moles es inmediata, ya que  $V_m = V/n$  :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad . \quad (6.6.2)$$

Cuando el volumen es suficientemente grande, los términos correctores resultan despreciables y la ecuación de van der Waals se aproxima a la del gas ideal.

Si operamos sobre la ecuación (6.6.1), obtenemos la siguiente expresión, en forma de polinomio de tercer grado en  $V_m$ :

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad . \quad (6.6.3)$$

Una vez asignado un valor a **T**, esta ecuación determina  $V_m$  como función implícita de **p**. A temperaturas inferiores a la crítica, puede presentar tres raíces reales, esto es tres valores posibles de  $V_m$  para un mismo valor de **p**, tal como se aprecia en el arco sinuoso **BC**, dibujado de puntos en la fig. 6.5.1., que no corresponde a situaciones estables y tiene una significación teórica que estudiaremos más adelante.

La *isoterma crítica*, correspondiente a  $T_c$ , presenta en el punto crítico un punto de inflexión con tangente horizontal. Por lo tanto deberá satisfacer las siguientes condiciones:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6.6.4)$$

De (6.6.1) y (6.6.4) se deducen, después de operar, los siguientes valores para las *constantes críticas*:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} ; \quad V_{mc} = 3b \quad . \quad (6.6.5)$$

Estas expresiones determinan las constantes críticas de un gas a partir de los parámetros de la ecuación de van der Waals. Como es frecuente conocer experimentalmente las constantes críticas, que suelen estar tabuladas para muchos gases, las fórmulas anteriores nos permiten deducir los parámetros en cuestión:

$$a = 3p_c V_{mc}^2; \quad b = \frac{V_{mc}}{3}; \quad R = \frac{8p_c V_{mc}}{3T_c} . \quad (6.6.6)$$

Debido a las limitaciones del modelo de van der Waals, el valor de **R** dado por la tercera fórmula no suele coincidir con el correcto de la constante de los gases. Cuando se aplica dicho modelo a un gas real del que se conocen las constantes críticas, **R** se maneja como un parámetro característico más del gas en cuestión, junto con **a** y **b**, para lograr que la ecuación de van der Waals se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales. Existen otras ecuaciones de estado para representar aproximadamente el comportamiento de los gases reales. En general, cuantos más parámetros característicos contengan, tanto mejor será la aproximación obtenida.

## § 6.7.- Estados correspondientes

Se llega a unas conclusiones muy interesantes si introducimos las *funciones de estado reducidas*, que se definen mediante los cocientes adimensionales siguientes:

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c}; \quad p_r \equiv \frac{p}{p_c}; \quad V_{mr} \equiv \frac{V_m}{V_{mc}} . \quad (6.7.1)$$

**T<sub>r</sub>**, **p<sub>r</sub>** y **V<sub>mr</sub>** son, respectivamente, la *temperatura*, la *presión* y el *volumen molar reducidos*. Al eliminar **T<sub>c</sub>**, **p<sub>c</sub>** y **V<sub>mc</sub>** entre (6.6.5) y (6.7.1), resulta

$$T = \frac{8aT_r}{27Rb}; \quad p = \frac{ap_r}{27b^2}; \quad V_m = 3bV_{mr} . \quad (6.7.2)$$

Si entramos con estos valores en (6.6.1) y simplificamos, se llega a la siguiente expresión

$$\left(p_r + \frac{3}{V_{mr}^2}\right) (3V_{mr} - 1) = 8T_r, \quad (6.7.3)$$

denominada *ecuación de van der Waals reducida*, que es *universal* y no contiene parámetro característico alguno del gas a que se aplique. Esta ecuación es una expresión de la *Ley de los estados correspondientes*, que dice: *Si varias sustancias tienen iguales dos de sus funciones de estado reducidas, han de tener igual la tercera*.

Cualquier ecuación de estado que contenga sólo tres parámetros, como la de van der Waals, podrá expresarse de una forma reducida, semejante a (6.7.3). Podemos concluir que la ley de los estados correspondientes se verificará en tanto que sea aceptable la aproximación conseguida con una ecuación de estado de tres parámetros.

El empleo de las funciones de estado reducidas suele ser muy útil en las aplicaciones prácticas, porque permite presentar y manejar de una forma unificada las propiedades de los cuerpos puros.

# CAPÍTULO 7

## SISTEMAS BINARIOS

### § 7.1.- Introducción

En este capítulo vamos a realizar un estudio introductorio de los sistemas binarios, o de dos componentes. El estudio va a centrarse, principalmente, en los equilibrios binarios sólido-líquido, que tienen numerosas aplicaciones, sobre todo en *Ciencia de los Materiales*.

De acuerdo con la regla de las fases, cuando el sistema es homogéneo (sólo hay una fase), posee tres libertades; si coexisten dos fases, hay dos libertades; si coexisten tres fases, el sistema es monovariante y si hay cuatro fases, el sistema es invariante. Para el estudio gráfico de los sistemas binarios, por tanto, sería necesario un diagrama tridimensional, con *regiones de tres libertades, superficies bivariantes, líneas monovariantes y puntos cuádruples invariantes*.

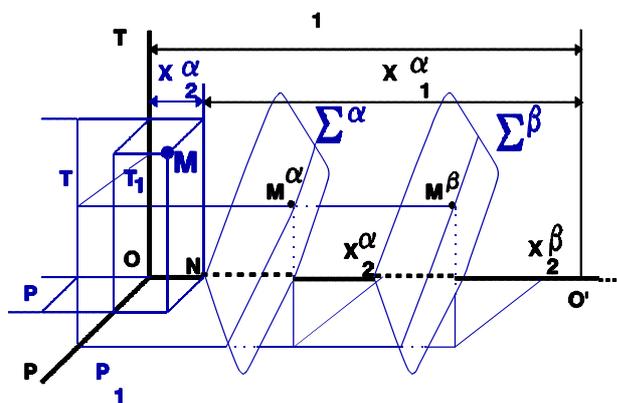


Figura 7.1.1

El estado de cada fase  $\alpha$  se representa mediante un punto  $M$  en el diagrama (figura 7.1.1). Las coordenadas de  $M$  son  $p$ ,  $T$  y  $x_2^\alpha$ . Como

$$x_1^\alpha = 1 - x_2^\alpha \quad (7.1.1)$$

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

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

Cuando coexisten *dos fases*, una vez fijadas la presión y la temperatura, quedan determinadas las composiciones de las dos fases. Sus puntos representativos  $M^\alpha$  y  $M^\beta$  describirán, pues, sendas *superficies*  $\Sigma^\alpha$  y  $\Sigma^\beta$ .

Cuando coexistan *tres fases* (figura 7.1.2), los puntos  $M^\alpha$ ,  $M^\beta$  y  $M^\gamma$ , representativos del estado de cada una de ellas, describen *líneas* que han de pertenecer a una misma superficie cilíndrica de generatrices paralelas al eje  $OO'$ , puesto que los puntos  $M^\alpha$ ,  $M^\beta$  y  $M^\gamma$  han de corresponder a un mismo par  $p, T$ , lo que equivale a decir que se han de encontrar sobre *una misma recta paralela a  $OO'$* . Cuando coexisten *cuatro fases*, aparecerán en el diagrama *cuatro puntos* contenidos en una misma recta paralela a  $OO'$ .

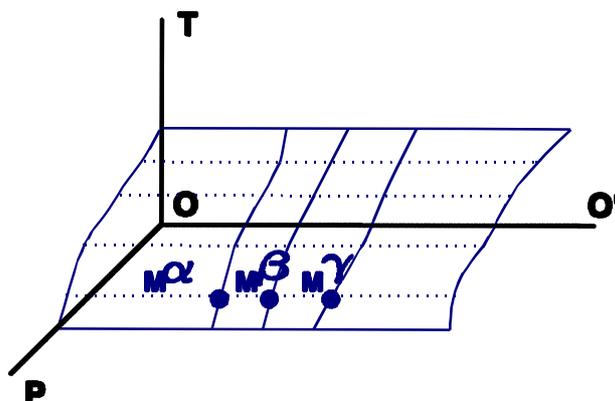


Figura 7.1.2

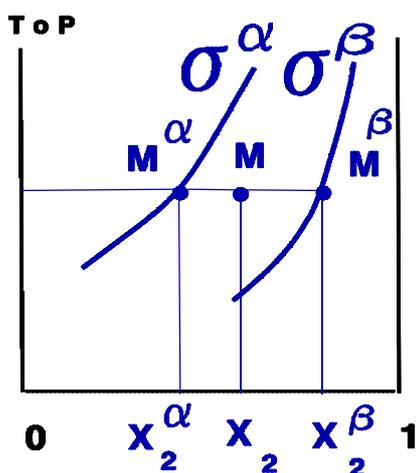


Figura 7.1.3

Para facilitar el trabajo práctico y evitar el manejo de diagramas tridimensionales, se fija una de las variables  $p$  o  $T$ , lo que equivale a cortar el diagrama con un plano normal al eje de presiones o al de temperaturas. Las superficies  $\Sigma^\alpha$  y  $\Sigma^\beta$  de la figura 7.1.1 se convierten en dos líneas  $\sigma^\alpha$  y  $\sigma^\beta$  (figura 7.1.3) sobre un diagrama bidimensional  $(T, x)$  o  $(p, x)$ . Los equilibrios monovariantes vendrán representados por ternas de puntos en líneas paralelas al eje de concentraciones. Los equilibrios invariantes estarán representados por cuaternas de puntos en líneas paralelas al eje de concentraciones, que sólo aparecerán si la variable fijada ( $p$  o  $T$ ) coincide con el valor correspondiente a un punto cuádruple. Por supuesto, para efectuar un estudio completo habrá que construir un conjunto de diagramas bidimensionales, correspondientes a diferentes valores de la variable fijada.

En el § 5.6 b) vimos que, cuando el sistema es bivalente, conocida la cantidad de materia total de cada componente, es posible determinar la cantidad de materia de cada fase una vez fijadas la presión y la temperatura. Esta determinación se puede hacer gráficamente en el diagrama de equilibrio (figura 7.1.3).

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

$$n^\alpha x_2^\alpha + n^\beta x_2^\beta = (n^\alpha + n^\beta) x_2, \quad (7.1.2)$$

de donde deducimos, al despejar  $n^\alpha / n^\beta$ ,

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_2^\beta - x_2}{x_2 - x_2^\alpha} = \frac{MM^\beta}{M^\alpha M}, \quad (7.1.3)$$

que es una relación muy útil, de la que haremos uso frecuentemente y cuya interpretación geométrica es muy simple. Por su forma, la expresión (7.1.3) se suele denominar *regla de la palanca*.

Finalmente vamos a ver cómo se obtiene gráficamente el valor molar medio  $Y_m$  de una función extensiva  $Y$  cualquiera de un sistema binario heterogéneo, formado, como en el caso anterior, por  $n^\alpha$  moles de fase  $\alpha$  y  $n^\beta$  moles de fase  $\beta$ , cuyas funciones molares medias respectivas son  $Y_m^\alpha$  y  $Y_m^\beta$  (figura 7.1.4).

Evidentemente se sigue verificando el balance de materia (7.1.2). Además, la  $Y$  total del sistema será igual a la suma de las de las fases:

$$Y^\alpha + Y^\beta = Y, \quad (7.1.4)$$

o también

$$n^\alpha Y_m^\alpha + n^\beta Y_m^\beta = (n^\alpha + n^\beta) Y_m, \quad (7.1.5)$$

que tiene la misma forma que (7.1.2).

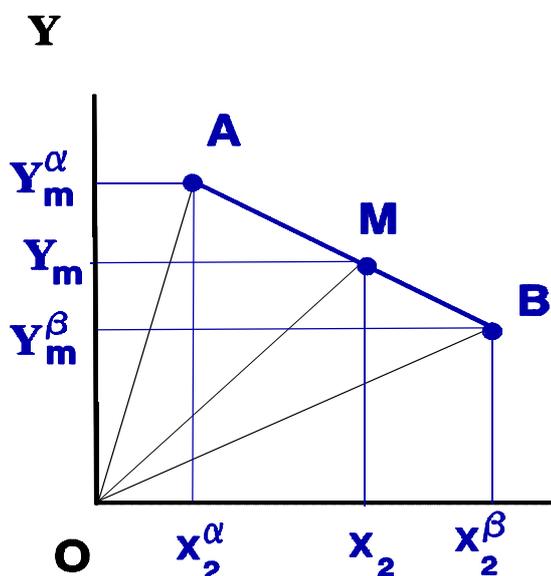


Figura 7.1.4

Las ecuaciones (7.1.2) y (7.1.5) indican que se satisface la relación vectorial

$$n^\alpha \overline{OA} + n^\beta \overline{OB} = (n^\alpha + n^\beta) \overline{OM} , \quad (7.1.6)$$

de donde se deduce, análogamente a (7.1.3), que

$$n^\alpha \mathbf{AM} = n^\beta \mathbf{MB} . \quad (7.1.7)$$

Este resultado indica que M se encuentra sobre el segmento AB y satisface la regla de la palanca. Se aplica con frecuencia, sobre todo en la determinación de entalpías libres para el análisis gráfico de equilibrios binarios.

## § 7.2.- Funciones molares parciales binarias

En el estudio de sistemas binarios homogéneos, es frecuente el empleo de diagramas que representen una cierta función molar media  $Y_m$  en función de la composición  $x_2$ , tal como se dibuja, por ejemplo, en la figura 7.2.1. Como en muchos casos se necesita conocer las *funciones molares parciales* correspondientes  $Y_1$  e  $Y_2$ , vamos a buscar un procedimiento gráfico para determinarlas sobre el diagrama en cuestión.

Se verifica

$$Y = nY_m(T,p,x_2) \quad (7.2.1)$$

y, si derivamos respecto de  $n_1$  para obtener la función molar parcial  $Y_1$ ,

$$Y_1 = \frac{\partial Y}{\partial n_1} = \frac{\partial n}{\partial n_1} Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial n_1} . \quad (7.2.2)$$

Ahora bien,

$$\frac{\partial n}{\partial n_1} = \frac{\partial (n_1 + n_2)}{\partial n_1} = 1 \quad (7.2.3)$$

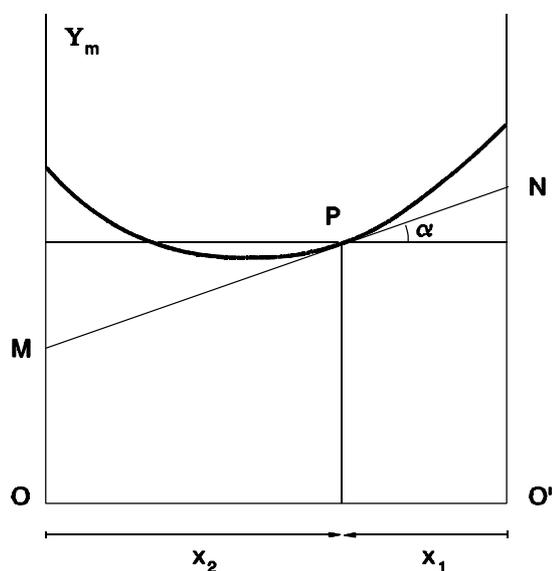


Figura 7.2.1

y

$$\frac{\partial x_2}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = \frac{-n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{-x_2}{n}, \quad (7.2.4)$$

luego (7.2.2) se convierte en

$$Y_1 = Y_m - \frac{\partial Y_m}{\partial x_2} x_2. \quad (7.2.5)$$

Como  $\partial Y_m / \partial x_2$  es la pendiente de la tangente **MN** a la curva en el punto **P**, en la figura 7.2.1 vemos que (7.2.5) equivale a

$$Y_1 = Y_m - x_2 \operatorname{tg} \alpha, \quad (7.2.6)$$

en donde  $\alpha$  es el ángulo que forma la tangente con el eje de abscisas. La ordenada en el origen **OM** de dicha tangente es, pues, igual a la función molar parcial  $Y_1$ .

El cálculo de  $Y_2$  sigue un camino enteramente análogo. Ahora se deriva (7.2.1) respecto de  $n_2$ :

$$Y_2 = \frac{\partial Y}{\partial n_2} = \frac{\partial n}{\partial n_2} Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial n_2}. \quad (7.2.7)$$

Pero

$$\frac{\partial n}{\partial n_2} = \frac{\partial (n_1 + n_2)}{\partial n_2} = 1 \quad (7.2.8)$$

y

$$\frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{\partial}{\partial n_2} \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = \frac{n_1 + n_2 - n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{x_1}{n}, \quad (7.2.9)$$

con lo que (7.2.7) toma la forma

$$Y_2 = Y_m + \frac{\partial Y_m}{\partial x_2} x_1. \quad (7.2.10)$$

Esta expresión indica que la función molar parcial  $Y_2$  es igual al segmento **O'N** interceptado por la tangente.

Disponemos, por tanto, de una construcción geométrica muy simple para determinar los valores de  $Y_1$  e  $Y_2$  para una cierta concentración  $x_2$ . Basta trazar la tangente **MN** a la curva de  $Y_m$  en función de  $x_2$  y medir los segmentos **OM** y **O'N** interceptados sobre los ejes verticales.

### § 7.3.- Diagramas de entalpía libre

Para el estudio gráfico de la estabilidad de las diversas fases de un sistema binario a temperatura y presión prefijadas es necesario disponer de las curvas que determinen sus respectivas entalpías libres molares en función de su composición. Como sólo vamos a exponer el método y presentar los casos más típicos, no es preciso deducir exactamente dichas curvas, sino sólo estimar su forma aproximada.

Igual que en el estudio descriptivo de fenómenos gaseosos se suele aplicar como modelo simplificado el gas ideal, vamos a recurrir en principio a la *disolución ideal* (líquida o sólida) para representar gráficamente la entalpía libre de las fases condensadas. En algunos casos se producirán unas desviaciones que habrá que tener en cuenta, como veremos también.

Se dice que una disolución binaria es ideal cuando goza de las propiedades (3.2.9) y (3.2.11) de las mezclas gaseosas ideales, estudiadas en el § 3.2 d):

$$\Delta H = 0 \quad (7.3.1)$$

y

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (7.3.2)$$

La **H** y la **S** de la disolución serán iguales a sus valores iniciales **H<sub>o</sub>** y **S<sub>o</sub>**, antes de mezclar, más los incrementos acabados de expresar. Es obvio que los valores iniciales son la suma de los correspondientes a cada componente puro a las mismas **T** y **p**, luego podemos escribir:

$$H = H_o = n_1 H_{m1}^o + n_2 H_{m2}^o \quad (7.3.3)$$

y

$$\begin{aligned} S &= S_o + \Delta S = \dots \\ \dots &= n_1 S_{m1}^o + n_2 S_{m2}^o - R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (7.3.4)$$

En estas expresiones,  $H_{m1}^{\circ}$ ,  $H_{m2}^{\circ}$ ,  $S_{m1}^{\circ}$  y  $S_{m2}^{\circ}$  representan las entalpías y entropías molares de los componentes **1** y **2** puros en el estado (**T,p**). La *entalpía libre* se obtiene al aplicar (7.3.3) y (7.3.4) en la definición (4.1.10) de **G** y agrupar términos convenientemente:

$$G = n_1 G_{m1}^{\circ} + n_2 G_{m2}^{\circ} + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (7.3.5)$$

Finalmente, al dividir este resultado por la cantidad total de sustancia  $n_1 + n_2$  de la disolución, obtenemos

$$G_m = x_1 G_{m1}^{\circ} + x_2 G_{m2}^{\circ} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (7.3.6)$$

En la figura 7.3.1 se representa gráficamente esta función. La forma de la curva de entalpía libre representada es la más frecuente (forma en "U"). Sin embargo, es posible encontrar curvas con distinta forma cuando las disoluciones reales se apartan suficientemente del comportamiento ideal. En efecto, consideremos una disolución sólida binaria formada por dos sustancias **1** y **2**. Podemos suponer que la energía media de los enlaces de los átomos en su estructura es una función lineal de la composición. Cada átomo está unido en la disolución sólida o aleación tan fuertemente como lo está en el compuesto puro. Por tanto, la entalpía de enlace **1-2** es igual a la media de los enlaces **1-1** y **2-2** (figura 7.3.2 a) y se satisfacen (7.3.1) y (7.3.3). Para obtener la curva de entalpía libre le añadiremos el término correspondiente a la entropía

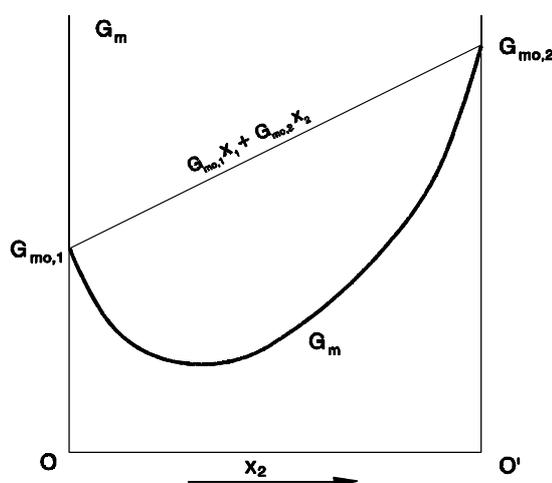


Figura 7.3.1

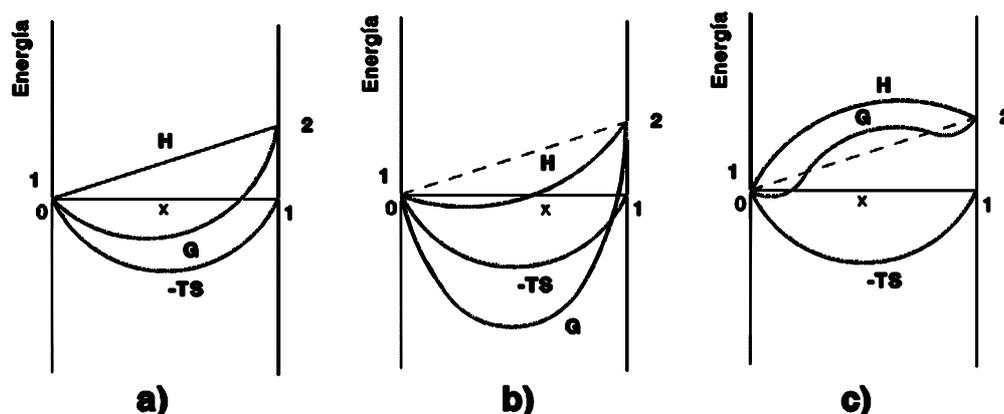


Figura 7.3.2

(entropía de mezcla de **1** y **2** en este caso), que es nula para **1** y **2** puros y máxima para la mezcla binaria equimolar. Si los átomos **1** y **2** tienden a atraerse mutuamente, es  $H < H_0$ , la línea de la entalpía se curva hacia abajo y la curva de entalpía libre resultante tiene una concavidad más acentuada (figura 7.3.2 b). Las composiciones intermedias son más estables y hay una tendencia a la formación de un compuesto. La fuerza del enlace **1-2** es mayor que la media de los enlaces **1-1** y **2-2**.

Por el contrario, si los átomos **1** y **2** tienen una tendencia a repelerse mutuamente, es  $H > H_0$ , la curva de entalpía se inclina hacia arriba (figura 7.3.2 c). Al superponer el efecto de la entropía de mezcla se obtiene una curva de entalpía libre que ya no tiene forma de "U" simple con un solo mínimo, sino que aparecen dos mínimos y una zona de curvatura negativa situada entre dos puntos de inflexión. El sistema es, en cierta medida, menos estable y hay una tendencia a la separación de las fases. La fuerza del enlace **1-2** es menor que la media de los enlaces **1-1** y **2-2**.

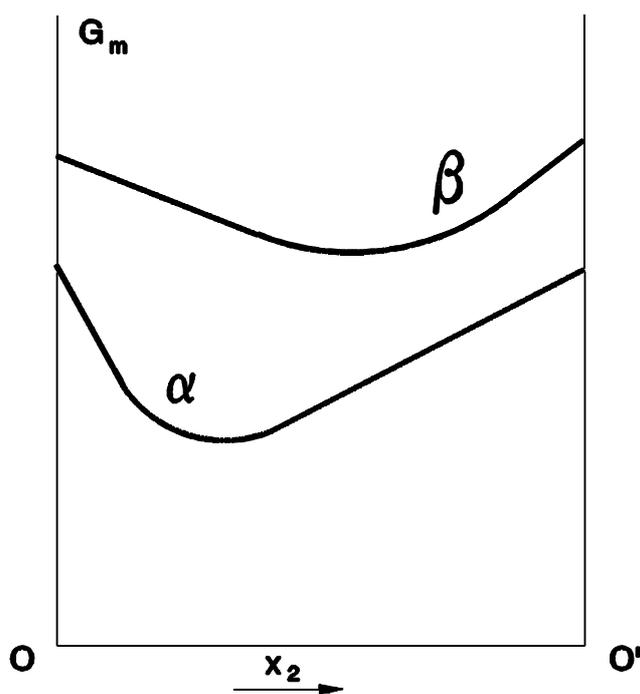


Figura 7.4.1

## § 7.4.- Estados de equilibrio

Con la ayuda de las *curvas de entalpía libre* que acabamos de estudiar, es fácil investigar gráficamente la estabilidad de las diversas formas en que pueda presentarse un sistema a una temperatura **T** y una presión **p** determinadas. El caso más simple se presenta cuando, en dichas condiciones (**T,p**), las curvas de entalpía libre molar no se cortan en ningún punto, como ocurre, por ejemplo, en el caso que se dibuja en la figura 7.4.1. Son posibles dos formas  $\alpha$  y  $\beta$ , pero la curva de  $G_m$  de  $\beta$  se encuentra siempre por encima de la de  $\alpha$ . A la presión y temperatura a que se ha dibujado el diagrama, la forma  $\alpha$  será la estable a cualquier composición, ya que es la que hace menor la entalpía libre del sistema.

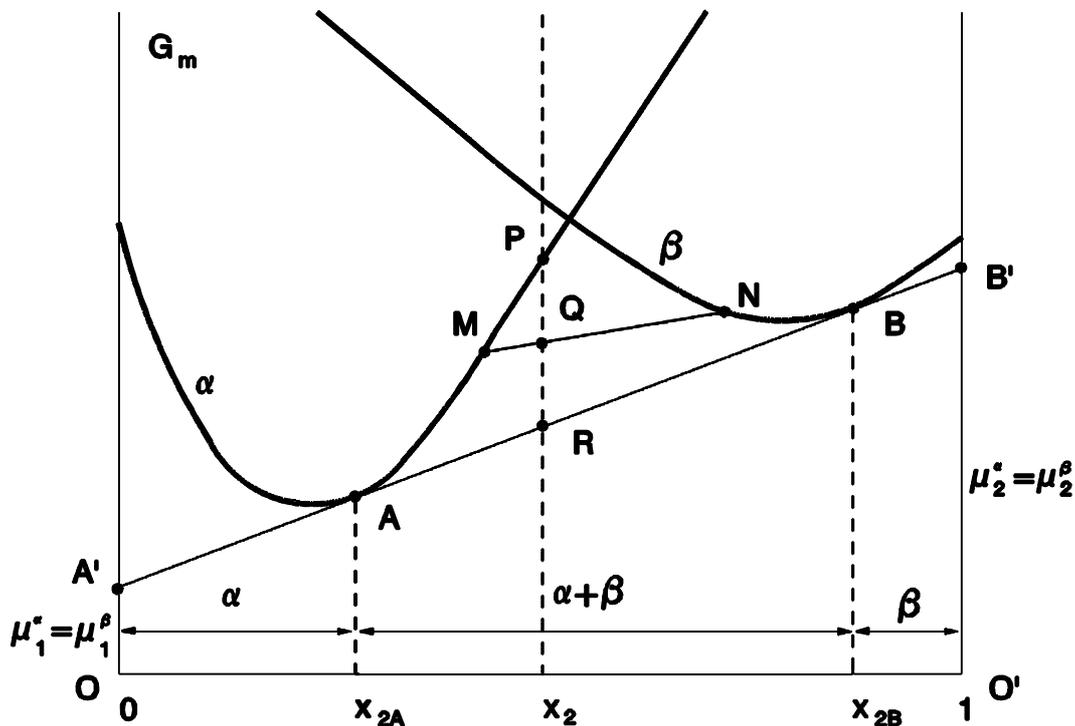


Figura 7.4.2

La cuestión se complica cuando la curva de menor  $G_m$  presenta dos puntos de inflexión, como en la figura 7.3.2 c) o cuando las curvas de  $\alpha$  y  $\beta$  se cortan, como se ilustra en el ejemplo de la figura 7.4.2. En la parte izquierda del diagrama, para composiciones suficientemente ricas en el componente 1, es estable la forma  $\alpha$ . Análogamente, en el lado derecho, para valores suficientemente elevados de  $x_2$ , será estable la  $\beta$ . Cuando  $x_2$  toma valores intermedios, hay que analizar la situación más despacio. Consideremos, por ejemplo, un sistema de concentración  $x_2$  prefijada.

En principio, la forma estable sería la  $\alpha$  (punto **P**), ya que su entalpía libre sería menor que si se presentara en la  $\beta$ . Ahora bien, existen otras posibilidades de menor entalpía libre si el sistema toma una configuración bifásica, en forma de mezcla de fases  $\alpha$  y  $\beta$ . De acuerdo con (7.1.6), la mezcla **Q** de fase  $\alpha$  (punto **M**) y fase  $\beta$  (punto **N**) tiene una entalpía libre menor que la configuración monofásica  $\alpha$  (punto **P**). Se produce la configuración **R**, de la menor entalpía libre posible, cuando la recta **MN** se convierte en la tangente común **AB** a las líneas de  $G_m$  de  $\alpha$  y  $\beta$ . Sólo en este caso se encontrarán en equilibrio las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , ya que, de acuerdo con lo demostrado en el § 7.2, serán entonces  $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \text{OA}'$  y  $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \text{O}'\text{B}'$  y se satisfará el *teorema de Gibbs* (5.4.18).

En consecuencia, llegamos a las siguientes conclusiones:

- a) Si  $x_2 < x_{2A}$ , es estable la forma  $\alpha$ .
- b) Si  $x_2 \in (x_{2A}, x_{2B})$ , es estable una mezcla de  $\alpha$  y  $\beta$ . Las cantidades de materia de las fases en equilibrio vendrán determinadas por la *regla de la palanca* (7.1.2).
- c) Si  $x_2 > x_{2B}$ , es estable la forma  $\beta$ .

Con esta construcción disponemos de lo suficiente para el estudio gráfico de los equilibrios binarios.

## § 7.5.- Equilibrios sólido-líquido con solubilidad completa en estado sólido

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

A temperaturas elevadas el sistema estará en estado líquido y la curva de entalpía libre de la fase sólida estará sensiblemente por encima de la curva de la fase líquida, como indica el diagrama a) superior de la figura 7.5.1, correspondiente a una temperatura  $T_1$ .

A medida que se modifique la temperatura, las respectivas curvas de  $G_m$  irán cambiando. Cuando disminuya la temperatura, la diferencia entre las entalpías libres de la fase sólida y la fase líquida irá disminuyendo, es decir, las curvas se irán aproximando.

En el ejemplo representado, se ha supuesto que la temperatura de solidificación del componente **1** puro es mayor que la temperatura de solidificación del componente **2**. Para el componente **1** puro, en el dominio líquido, la diferencia de entalpía libre entre las fases sólida y líquida es menor que para el componente **2** puro (a  $T_1$ , por ejemplo, **1** se encuentra más cerca de su temperatura de solidificación).

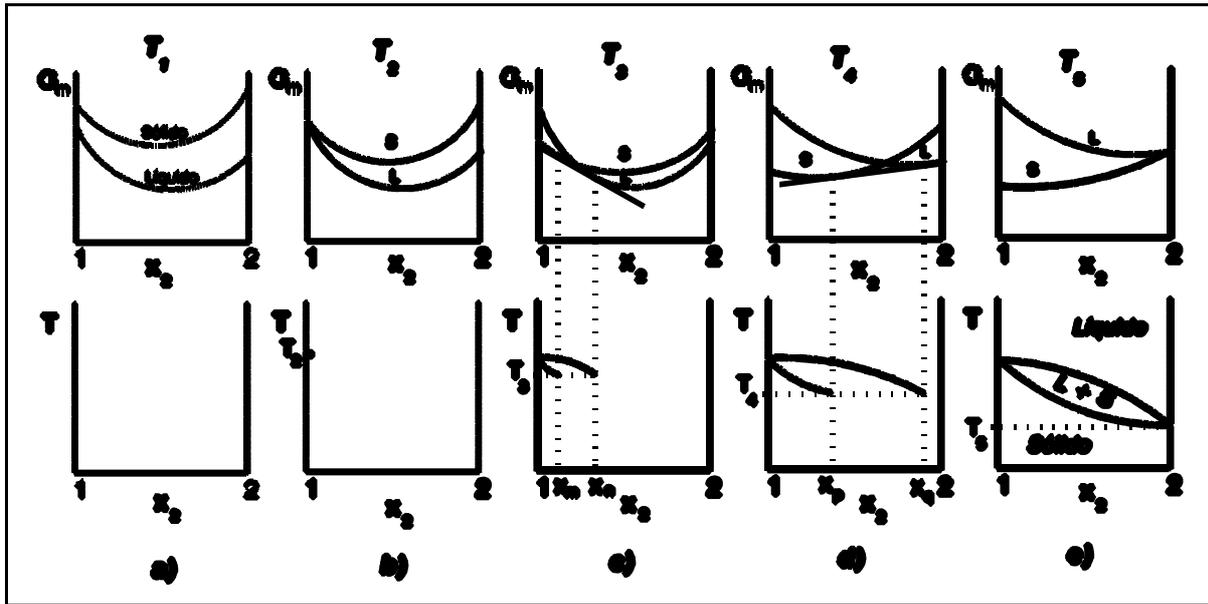


Figura 7.5.1

Al enfriar, hasta que no se alcance la temperatura de solidificación de **1** puro ( $T_2$  en la figura 7.5.1 b) es evidente que la fase líquida será estable a todas las composiciones (es decir, para cualquier valor de  $x_2$ ). Al diagrama composición-entalpía libre le corresponde a cada temperatura un diagrama composición-temperatura, que es el diagrama de equilibrio de las fases. Podemos así representar simultáneamente las curvas de entalpía libre y las regiones de estabilidad de las fases. En el caso de la figura 7.5.1 a) superior (dominio líquido) tendremos un diagrama como el representado justo debajo, donde no aparece ninguna discontinuidad por tratarse de un sistema homogéneo a esa temperatura.

Al disminuir la temperatura y alcanzar  $T_2$ , punto de solidificación del componente **1** puro, se igualan las entalpías libres de **1** sólido y **1** líquido y, por tanto, las dos curvas de entalpía libre se cortarán en ese punto, como indica la figura 7.5.1 b) superior. La curva del líquido sigue estando por debajo para todas las composiciones, luego en el correspondiente diagrama composición-temperatura seguiremos teniendo dominio de la fase líquida, pero aparece ahora el primer sólido, que corresponde a componente **1** puro.

Al seguir disminuyendo la temperatura, las curvas se cortarán claramente, como indica el diagrama 7.5.1 c) superior, correspondiente a una temperatura  $T_3$  menor que  $T_2$ . En este diagrama puede verse que en una región (a la izquierda de  $x_m$ ) queda por debajo la curva de entalpía libre del sólido, mientras que a la derecha de  $x_n$  queda por debajo la del líquido. Para valores intermedios de  $x_2$  nos encontramos en la situación descrita en el § 7.4. (figura 7.4.2): la entalpía libre mínima viene dada por la tangente común a las dos curvas, es decir, que entre  $x_m$  y  $x_n$  es estable una mezcla de sólido y líquido.

Al representar el diagrama composición-temperatura aparecerán dos puntos correspondientes a la fase sólida (coordenadas  $x_m, T_3$ ) y a la fase líquida (coordenadas  $x_n, T_3$ ). Al cambiar la temperatura estos puntos se van desplazando, definiendo las líneas que aparecen en el diagrama.

A  $T_4$  (figura 7.5.1 d) será estable la fase sólida para fracciones molares menores de  $x_p$ , mientras que para valores mayores de  $x_q$  será estable el líquido. Al alcanzar  $T_5$  (temperatura de solidificación de 2 puro) se igualan las entalpías libres molares del líquido y el sólido para 2 puro, resultando finalmente el diagrama composición-temperatura representado en la parte inferior de la figura 7.5.1 e). Para cualquier temperatura menor que  $T_5$  la curva de entalpía libre del sólido está siempre por debajo de la del líquido y el sistema aparecerá siempre en estado sólido, formando una mezcla homogénea de los dos componentes 1 y 2 para cualquier proporción de mezcla de éstos. Conviene fijarse en que este diagrama, característico de muchas aleaciones binarias, (como los sistemas oro-plata, cobre-niquel, etc.) define tres dominios separados: *líquido*, *sólido* y *sólido + líquido*. En el intervalo de temperaturas en el que coexisten sólido y líquido (entre  $T_2$  y  $T_5$  en el ejemplo de la figura 7.5.1) las composiciones de las fases líquida y sólida son diferentes y la cantidad relativa de cada una de ellas puede obtenerse a cada temperatura aplicando la regla de la palanca.

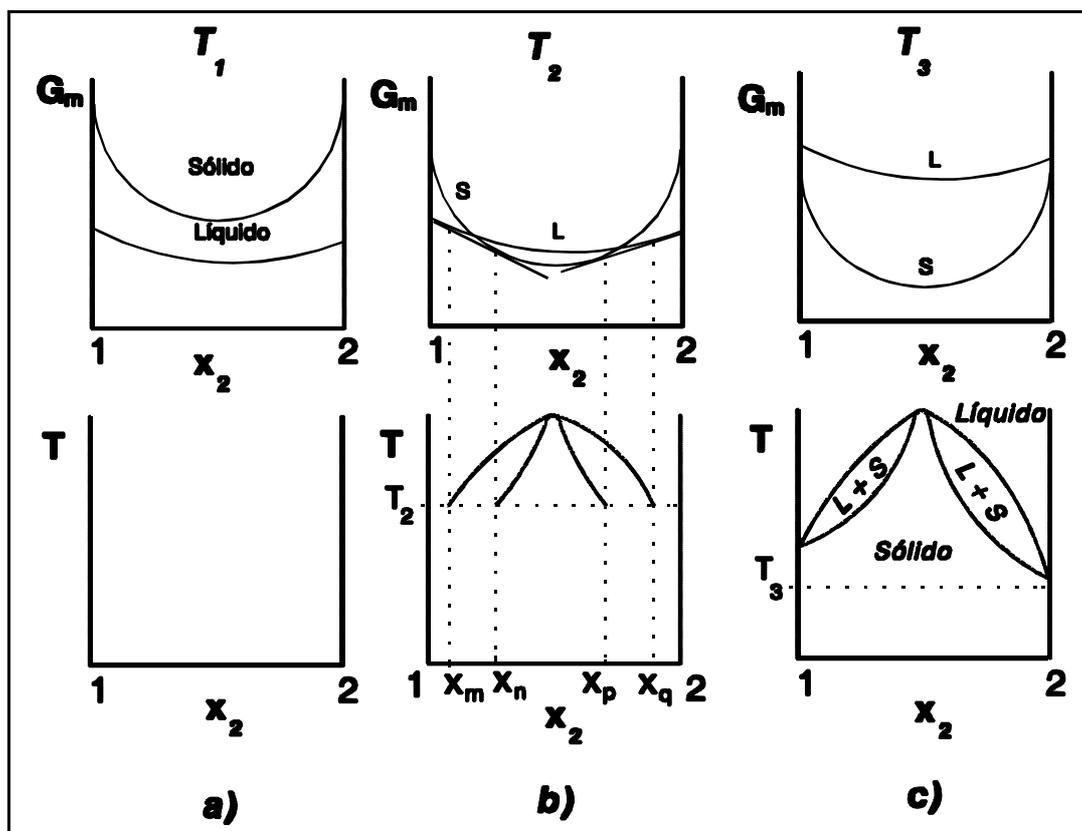


Figura 7.5.2

Un caso particularmente interesante de este tipo de diagramas aparece cuando las curvas de entalpía libre molar del sólido y el líquido presentan curvaturas muy desiguales. En la figura 7.5.2 a) superior se representa el caso en el que la curva del sólido tiene mayor concavidad que la del líquido.

A una cierta temperatura elevada  $T_1$  la curva de entalpía libre del líquido es siempre menor y, en consecuencia, el sistema permanece en estado líquido a esa temperatura para cualquier composición. Al disminuir la temperatura, las curvas no se hacen tangentes a la temperatura de solidificación de uno u otro componente, como en el caso anterior, sino que se hacen tangentes para una composición intermedia. El primer punto del diagrama composición-temperatura, para el que aparecen conjuntamente líquido y sólido, estará situado a una composición intermedia.

Al continuar disminuyendo la temperatura,  $T_2$  (figura 7.5.2 b), aparece una región (a la izquierda de  $x_m$ ) donde la curva del líquido está por debajo, una región central (entre  $x_n$  y  $x_p$ ) en la que la curva del sólido presenta menor entalpía libre y una región (a la derecha de  $x_q$ ) donde nuevamente es el líquido la fase estable. Entre las curvas de entalpía libre del sólido y el líquido pueden trazarse dos tangentes comunes, de forma que en el diagrama de fases aparecen dos regiones de coexistencia de sólido y líquido (entre  $x_m$  y  $x_n$  y entre  $x_p$  y  $x_q$ ).

A temperaturas menores que la de solidificación de los dos componentes (figura 7.5.2 c) el sistema estará siempre en estado sólido, formando una disolución sólida homogénea. Los sistemas oro-cobre y cobre-manganeso tienen diagramas de este tipo, pero con un mínimo en vez de un máximo (curva de entalpía libre del sólido con menor concavidad).

## § 7.6.- Equilibrios sólido-líquido con solubilidad parcial en estado sólido

Veamos lo que sucede si los dos componentes son parcialmente solubles el uno en el otro a la temperatura de solidificación.

La solubilidad parcial se manifiesta en la forma de las curvas de entalpía libre, de manera que puede aparecer una única curva con dos mínimos y dos puntos de inflexión, como en la figura 7.3.2 o pueden obtenerse dos curvas separadas y diferenciadas para las fases sólidas, del tipo representado en la figura 7.4.2. El primer caso es característico de las aleaciones en las que los dos componentes cristalizan en el mismo sistema, mientras que el segundo corresponde a dos disoluciones sólidas de estructuras cristalinas distintas entre sí, pero idénticas cada una a la de los componentes iniciales. El estudio de estos sistemas se realiza siguiendo el mismo procedimiento de la tangente común y la forma de los diagramas de equilibrio resultantes es la misma en ambos casos, por lo que referiremos la construcción del diagrama a uno de los dos casos, siendo idéntico el otro.

La figura 7.6.1 representa la disposición de las curvas de entalpía libre molar para las fases sólida y líquida a diferentes temperaturas  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$ . Comencemos en  $T_1$ , donde todo el sistema permanece en estado líquido, y enfriemos progresivamente. Las curvas de entalpía libre de las fases sólida y líquida vienen a encontrarse en la zona de la izquierda del diagrama, es decir, en la zona rica en **1**, de tal forma que las mezclas o aleaciones ricas en **1** son las primeras en solidificar. A una temperatura  $T_2$ , justo por debajo del punto de solidificación de **1** (figura 7.6.1 b) las mezclas ricas en **1** (a la izquierda de  $x_m$ ) están constituidas por una disolución sólida  $\alpha$  y a medida que aumenta la concentración en **2** a esta temperatura aparece una región de dos fases ( $\alpha$  + líquido) y para concentraciones mayores de **2** (a la derecha de  $x_n$ ) tendremos líquido homogéneo.

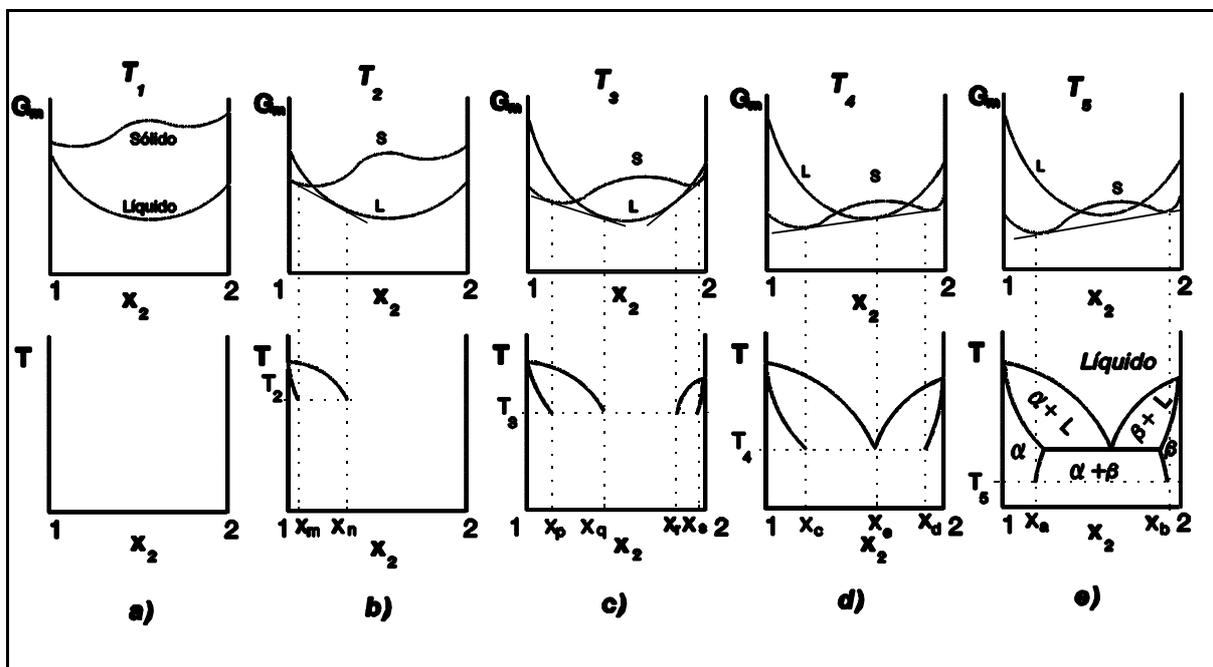


Figura 7.6.1

A menores temperaturas (figura 7.6.1 c), la curva de entalpía libre de la fase sólida corta a la del líquido también en el extremo del diagrama rico en **2** y aparece, por lo tanto, un dominio de composiciones (a la derecha de  $x_s$ ) para las que es estable una disolución sólida  $\beta$  rica en **2**. En este dominio de temperaturas existen dos tangentes comunes a las curvas de entalpía libre, que dan lugar a dos regiones diferentes de dos fases en equilibrio:  $\alpha$  + líquido entre  $x_p$  y  $x_q$  y  $\beta$  + líquido entre  $x_r$  y  $x_s$ . Al ir disminuyendo la temperatura, las pendientes de las dos tangentes comunes se van aproximando, por lo que disminuye la región intermedia de estabilidad del líquido solo.

Se puede obtener una temperatura  $T_4$  a la que las dos tangentes se confunden, o lo que es lo mismo, la tangente común a los dos mínimos de la curva de entalpía libre de la fase sólida encuentra también tangencialmente a la curva de la fase líquida. Esta  $T_4$  se denomina *temperatura eutéctica*, y es la temperatura más baja a la que una mezcla del sistema binario puede estar parcial o totalmente en estado líquido. A esta temperatura pueden coexistir dos fases sólidas de distintas composiciones ( $x_c$  la fase rica en **1** y  $x_d$  la fase rica en **2**) y una fase líquida, de composición  $x_e$ . La fracción molar  $x_e$  correspondiente a la única composición que puede estar en estado líquido a esa temperatura se denomina *composición eutéctica*. Al aplicar la regla de las fases, como el sistema es binario y hay tres fases estables simultáneamente, habrá sólo una libertad, pero la presión estaba previamente fijada, luego el sistema ha de permanecer invariante hasta que, al seguir extrayendo calor del sistema, desaparezca la fase líquida. Al seguir enfriando y alcanzar temperaturas más bajas (figura 7.6.1 e) todas las mezclas del sistema son estables en estado sólido.

A cada temperatura por debajo de  $T_4$  aparecen dos fases sólidas: una  $\alpha$  rica en **1** y otra  $\beta$  rica en **2**. A  $T_5$  existirá la fase  $\alpha$  para cualquier concentración menor de  $x_a$ , mientras que para concentraciones mayores de  $x_b$  será estable la fase  $\beta$ . Para concentraciones intermedias, comprendidas entre  $x_a$  y  $x_b$ , coexisten las dos fases sólidas. Al ir disminuyendo la temperatura, la solubilidad normalmente disminuye, por lo que la región de estabilidad de cada una de las fases se va reduciendo, siendo más amplio el dominio de insolubilidad  $\alpha + \beta$ .

Con estos diagramas de equilibrio se puede seguir con facilidad un proceso de enfriamiento de una aleación binaria. Consideremos un sistema formado por dos metales **1** y **2** en estado líquido, representado por el punto **F** (figura 7.6.2 a). Al ir enfriando, el sistema permanece líquido hasta que se alcanza **G**. A esa temperatura aparece el primer sólido en equilibrio con el líquido. Ese sólido corresponde a una fase rica en **2**, que podemos designar como  $\beta$ , cuya composición a esa temperatura viene dada por el punto **G''**. Al seguir enfriando, tendremos puntos como el **H**, que está dentro de la región de equilibrio entre **líquido** y  $\beta$ , de forma que el sistema está compuesto por esas dos fases, representadas respectivamente por los puntos **H'** y **H''**. Podemos conocer, por consiguiente, las composiciones de las dos fases (basta leer sobre el eje de las  $x_2$  las fracciones molares correspondientes a **H'** y **H''**) y también la proporción relativa de ambas fases, aplicando la regla de la palanca.

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

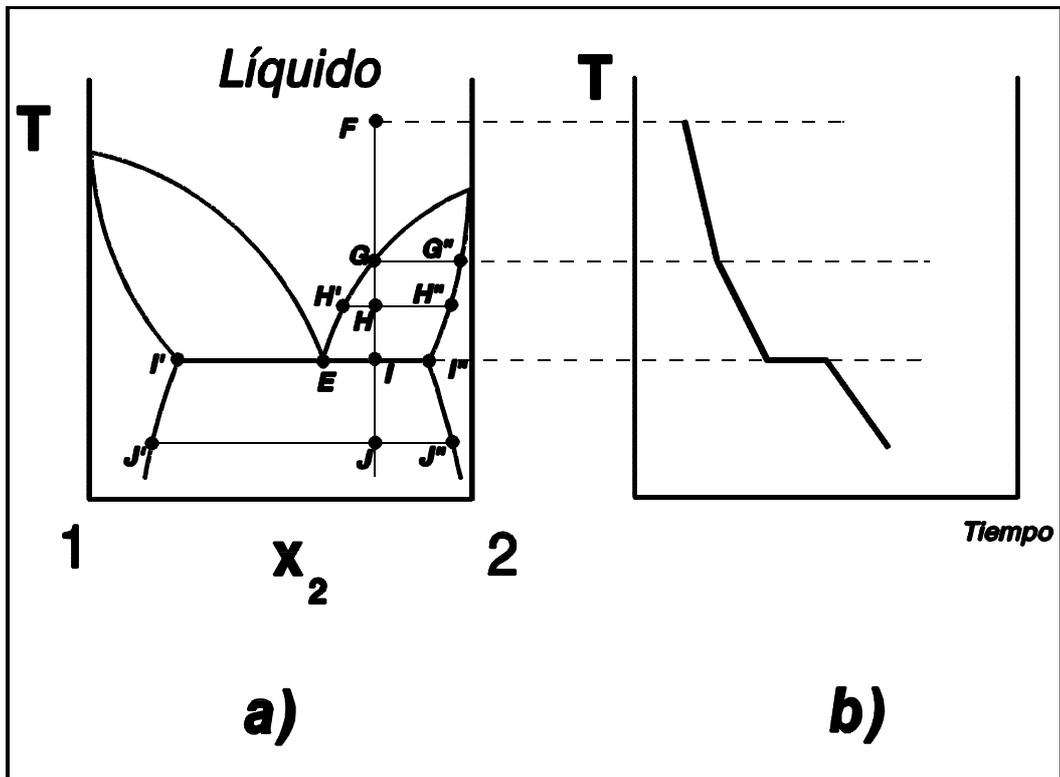


Figura 7.6.2

En la figura 7.6.2. b) se ha representado la *curva de enfriamiento* del sistema eutéctico anterior. El líquido se enfría uniformemente hasta alcanzar **G**, cuando empiezan a depositarse cristales de  $\beta$ . La rapidez del enfriamiento es ahora menor, ya que la solidificación progresiva de  $\beta$  libera su entalpía de fusión, lo que retarda el enfriamiento. Cuando el líquido restante alcanza la composición eutéctica, la temperatura permanece constante hasta que solidifica todo el sistema: esta es la *detención eutéctica*. Si el líquido tiene inicialmente la composición eutéctica, entonces el líquido se enfría uniformemente hasta la temperatura de solidificación del eutéctico, donde hay una prolongada detención eutéctica mientras se solidifica toda la muestra. Una vez solidificado el sistema, continuará el enfriamiento del sólido heterogéneo. Las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente para mezclas de distintas composiciones pueden emplearse para construir los diagramas de fases.

Existen numerosos sistemas binarios que dan lugar a diagramas eutécticos, como por ejemplo los sistemas plomo-estaño, plata-cobre y cromo-níquel.

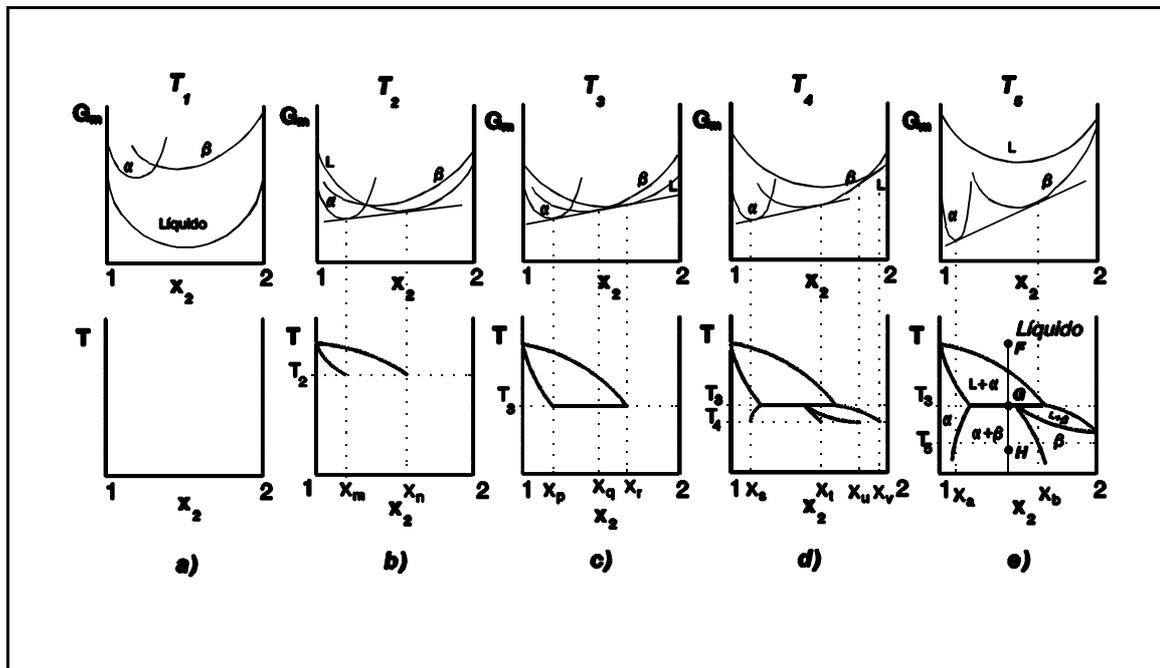


Figura 7.6.3

Cuando los puntos de fusión de los dos componentes son muy distintos, suelen aparecer diagramas del tipo representado en la figura 7.6.3, donde se muestra la secuencia de generación del diagrama. Como puede observarse, en este caso el sistema presenta dos formas sólidas bien diferenciadas  $\alpha$  y  $\beta$  y la curva de entalpía libre de la fase  $\beta$  está situada más alta que la de la fase  $\alpha$  y el punto de fusión de 2 puro es muy bajo. La curva del líquido queda ahora a un lado de las dos curvas de las fases sólidas (no entre ellas, como ocurría en la figura 7.6.1 d), lo que se traduce en que la fase  $\beta$  no aparece hasta enfriar a la temperatura  $T_3$ , donde las dos curvas de entalpía de las fases sólidas  $\alpha$  y  $\beta$  y la de la fase líquida presentan una tangente común. Esta temperatura se denomina *temperatura peritética* y el punto de coordenadas  $(x_p, T_3)$  se denomina *punto peritético*.

Consideremos (figura 7.6.3 e) un líquido **F**, que vamos enfriando gradualmente. Nada nuevo ocurre hasta llegar a **G**, en el que aparece, además de **líquido** y  $\alpha$ , el primer cristal de  $\beta$ . Si seguimos tomando calor del sistema, la temperatura permanece constante y se va formando más  $\beta$  a partir de  $\alpha$  y de **líquido**: se funden o disuelven los contornos de los cristales de  $\alpha$ , para formar  $\beta$  (de ahí el nombre de peritético: que *funde alrededor*). Una vez agotado el **líquido**, queda el sistema en forma de cristales de  $\alpha$  y de  $\beta$  (punto **H**).

## § 7.7.- Equilibrios sólido-líquido con insolubilidad total en estado sólido

Es el caso opuesto al representado en la figura 7.5.1 y puede estudiarse en la figura 7.7.1. Si tomamos un líquido **F** y lo enfriamos, al llegar a **G** empezarán a separarse cristales de **1** puro (punto **G'**). Al proseguir el enfriamiento, continuará la formación de **1** sólido (puntos **H**, **H'** y **H''**) hasta llegar a la temperatura  $T_e$ , a la que se inicia la formación de **2** (punto **I''**). Entonces la temperatura del sistema permanece constante y cristalizan **1** y **2** a la vez, pero sin formar disolución sólida, en una fina interposición de cristales de **1** y **2** puros, llamada *mezcla eutéctica*.

Si enfriamos un líquido de composición eutéctica, solidifica como si fuera un cuerpo puro, ya que la temperatura permanece constante durante todo el proceso de solidificación, pero el sólido *no es homogéneo*. Hay muchos sistemas de esta clase, al menos aproximadamente, tales como plomo-antimonio, aluminio-silicio y cadmio-bismuto.

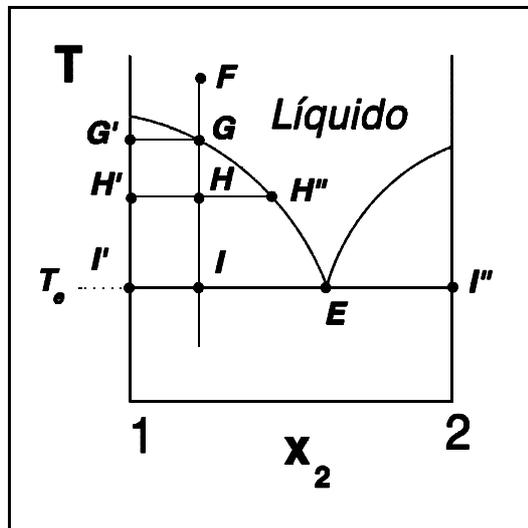


Figura 7.7.1

## § 7.8.- Fases intermedias

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

a) Fases intermedias con punto de fusión congruente. Este es el caso en el que la fase intermedia se forma directamente a partir del líquido. Las diferentes etapas de este fenómeno están indicadas en la figura 7.8.1, en donde aparecen dos disoluciones sólidas primarias  $\alpha$  y  $\beta$  y una fase intermedia  $\gamma$ . Las curvas de entalpía libre se disponen de tal manera que, al enfriar, la curva de entalpía libre de la fase  $\gamma$  es la primera en alcanzar la curva de la fase líquida (figura 7.8.1 b).

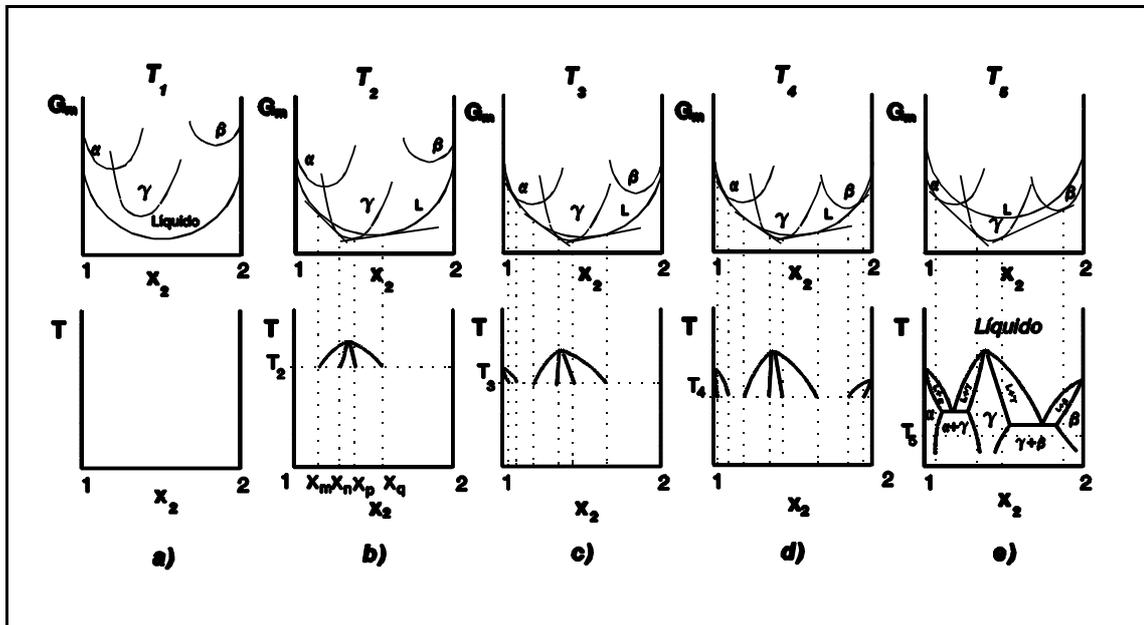


Figura 7.8.1

Las aleaciones del dominio  $\gamma$  son las primeras en solidificar y pasan directamente del estado líquido al estado sólido bajo forma  $\gamma$ . Al continuar disminuyendo la temperatura ( $T_3$  y  $T_4$ ) las fases  $\alpha$  y  $\beta$  aparecen en los extremos del sistema.

Por debajo de  $T_4$ , las curvas de entalpía libre de las tres fases sólidas quedan por debajo de la correspondiente a la fase líquida, de tal forma que las cuatro tangentes comunes del diagrama 7.8.1 d) se convierten en las dos tangentes comunes del diagrama 7.8.1 e). Se forman, por tanto, dos eutécticos entre la fase intermedia y las dos disoluciones sólidas primarias. El diagrama final completo es el representado en la figura 7.8.1 e) inferior.

Debe notarse que no es inevitable que se formen dos eutécticos en los sistemas en los que la fase intermedia aparece directamente a partir del líquido. Es posible, por ejemplo, el caso representado en la

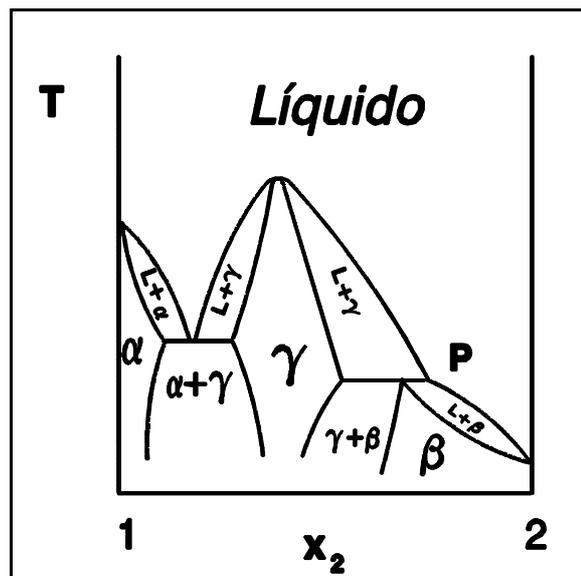


Figura 7.8.2

figura 7.8.2, en el que en lugar del eutéctico entre  $\gamma$  y  $\beta$ , aparece un peritético **P** entre la fase  $\gamma$  y líquido para dar fase  $\beta$  (la curva de entalpía libre del líquido queda a la derecha de  $\beta$  en el punto de tangencia común de las fases  $\gamma$ ,  $\beta$  y líquido).

La característica común de todos estos diagramas es que presentan un máximo, que suele estar próximo a una relación estequiométrica sencilla, que parece indicar que la fase  $\gamma$  corresponde a un compuesto formado por **1** y **2**.

En las aleaciones aparecen muchas veces *compuestos intermetálicos*, cuya composición no es rigurosamente constante y a ello se debe que el dominio de estabilidad de  $\gamma$  abarque intervalos de composición moderados.

Aparecen fases intermedias con punto de fusión congruente en los sistemas aluminio-magnesio, oro-estaño, magnesio-estaño, etc.

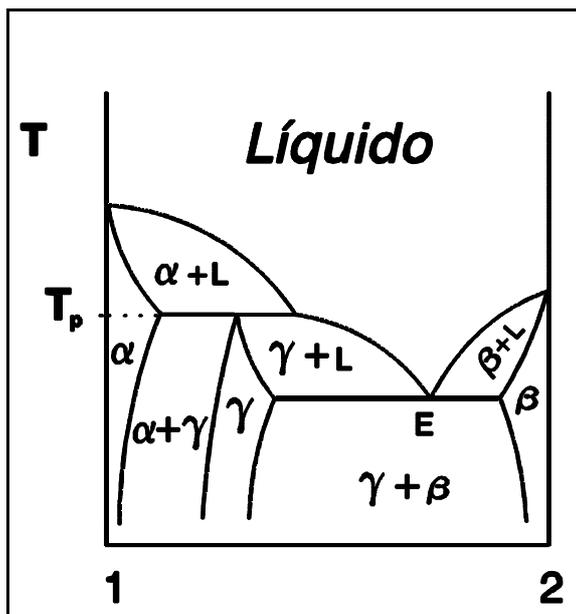


Figura 7.8.3

b) Fases intermedias con punto de fusión incongruente. Puede existir una fase sólida intermedia que se descomponga en líquido y otra fase antes de llegar a su punto de fusión. Entonces se dice que la fase intermedia tiene *punto de fusión incongruente*. Estas fases se forman a partir del líquido por reacción peritética entre éste y otra fase sólida.

En el diagrama de entalpía libre, el primer equilibrio se produce entre  $\alpha$  y el líquido y, al llegar al punto de solidificación de  $\gamma$ , la curva del líquido queda a la derecha de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ . En la figura 7.8.3 se representa un diagrama de equilibrio de fases de este tipo. A la temperatura peritética  $T_p$  se forma la fase  $\gamma$  por reacción entre  $\alpha$  y el líquido.

Los sistemas oro-antimonio, sodio-potasio y plomo-bismuto son ejemplos de sistemas de este tipo.

De nuevo conviene advertir que no es forzoso que aparezca el eutéctico indicado en el diagrama entre las fases  $\gamma$  y  $\beta$ , sino que puede aparecer otro peritético cuando, por ejemplo, la temperatura de solidificación de 2 es muy baja (ver la figura 7.8.4).

Cuando los compuestos intermetálicos se convierten en *compuestos químicos*, que responden a una relación atómica exacta, las disoluciones sólidas dejan de tener un intervalo de composiciones estables y desaparecen como tales, dando paso a compuestos de composición fija. En el diagrama de fases, el dominio se convierte en una recta vertical y los diagramas de las figuras 7.8.1 e) y 7.8.3 toman, respectivamente, el aspecto representado en la figura 7.8.5 para punto de fusión congruente (caso a) y para punto de fusión incongruente (caso b).

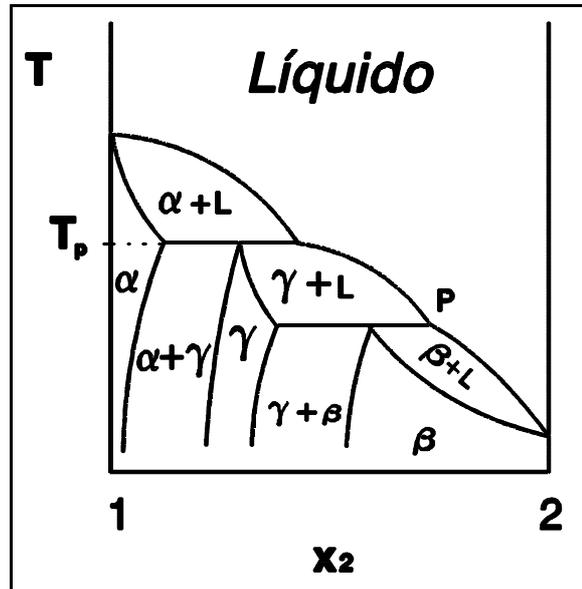


Figura 7.8.4

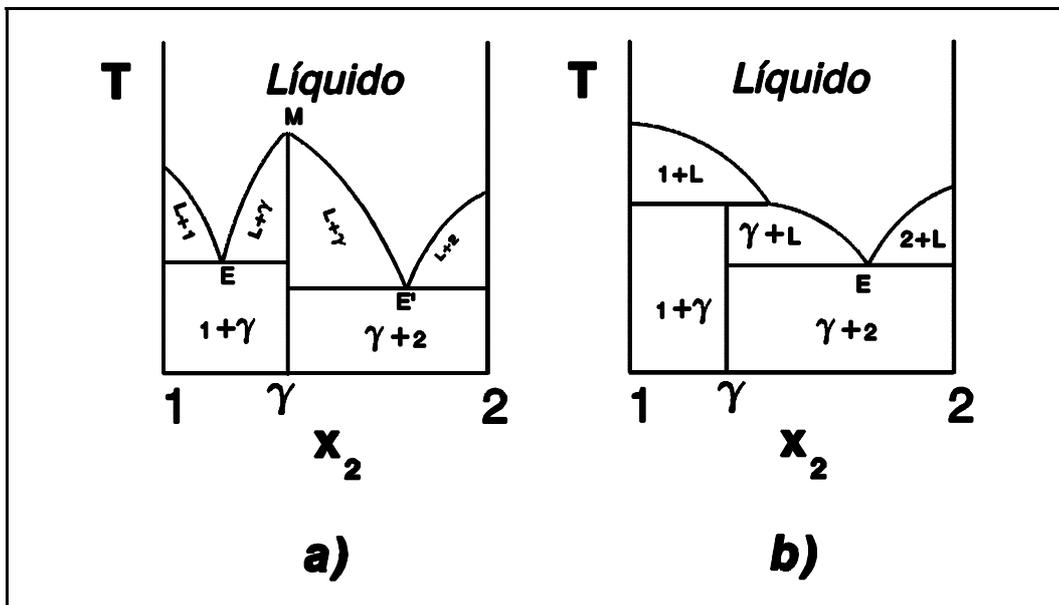


Figura 7.8.5

## § 7.9.- Otros equilibrios binarios.

Además de los equilibrios sólido-líquido descritos en los párrafos precedentes, pueden darse otros tipos de equilibrios en sistemas binarios, de gran interés y utilidad en ingeniería química y materiales, en los que aparecen otras fases. A continuación se presentan de forma resumida los principales tipos de diagramas, cuyo fundamento es el mismo que el de los ya estudiados en los sistemas sólido-líquido.

a) Sistemas sólido-sólido. Entre las fases sólidas pueden existir situaciones análogas a muchas de las estudiadas anteriormente, sin más que aplicarlas a fases sólidas. Un diagrama composición-temperatura del tipo representado en la figura 7.6.1 e) entre fases sólidas corresponde a la existencia de un *eutectoide*. En el caso de la figura 7.6.3 e) entre fases sólidas se tiene un *peritectoide*. Un ejemplo muy conocido de eutectoide (ver la figura 7.9.1) es la *perlita*, formada por ferrita (disolución sólida de C en Fe- $\alpha$ ) y cementita (compuesto sólido Fe<sub>3</sub>C).

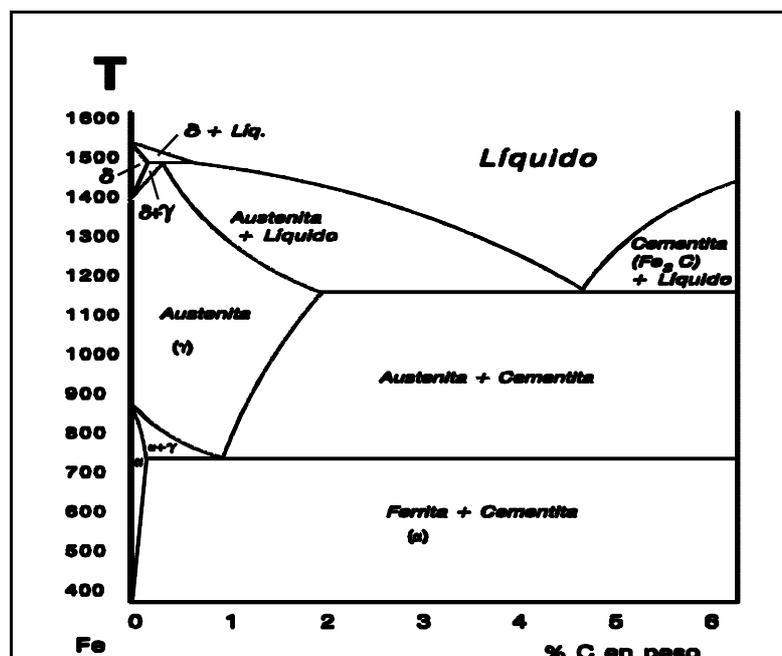


Figura 7.9.1

Se distinguen dos clases fundamentales de disoluciones sólidas, que son las *intersticiales* y las de *sustitución*.

En las disoluciones intersticiales los átomos del soluto se alojan entre los del disolvente, mientras que en las de sustitución ocupan lugares de la estructura cristalina en los que se encontrarían átomos del disolvente si éste estuviese puro. Es evidente por razones geométricas, que las primeras serán posibles cuando los átomos del soluto sean mucho más

pequeños que los del disolvente, en tanto que las segundas no están sujetas a esta restricción y son, por ello, mucho más frecuentes.

b) Sistemas líquido-vapor. Los sistemas binarios que presentan equilibrios entre fases líquidas y vapor pueden ser de varios tipos distintos, pero formalmente son muy similares a los diagramas sólido-líquido que hemos estudiado. Todos tienen en común que la fase vapor es única y lo que condiciona la forma del diagrama es la miscibilidad entre las fases líquidas. Si las fases líquidas son totalmente miscibles, los dos componentes forman una serie continua de disoluciones líquidas y los diagramas de equilibrio tendrán formas similares a las representadas en las figuras 7.5.1 e) y 7.5.2 c), sustituyendo el líquido por vapor y el sólido por líquido. Si entre las fases líquidas existe miscibilidad parcial, aparecerán dos fases líquidas  $\alpha$  y  $\beta$ , que son respectivamente una disolución de 2 en 1 y de 1 en 2. Los diagramas tienen las formas de las figuras 7.6.1 e) y 7.6.3 e), sustituyendo igualmente el líquido por vapor y el sólido por líquido.

Finalmente, si existe inmiscibilidad total en estado líquido, no se formarán disoluciones, sino que coexistirán los líquidos 1 y 2 puros, teniendo el diagrama la forma del representado en 7.7.1, donde ahora habrá vapor en la zona de mayor temperatura.

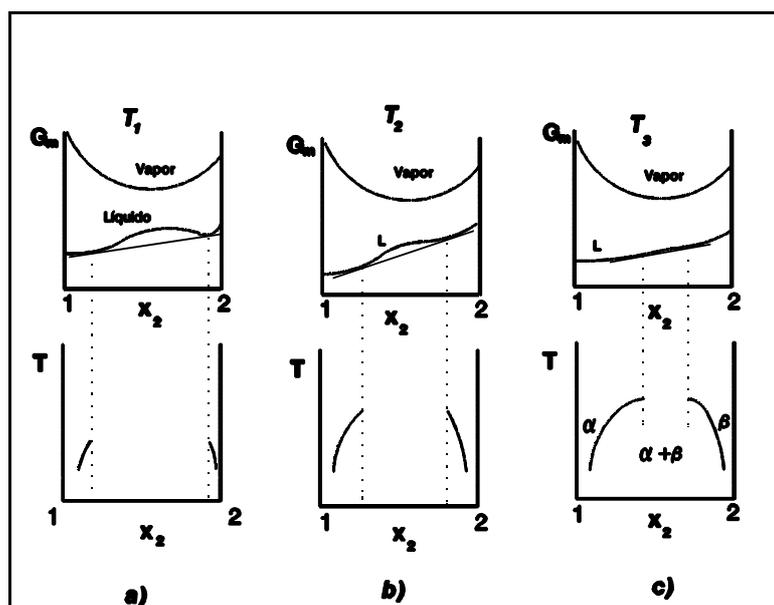


Figura 7.9.2

c) Sistemas líquido-líquido. En este caso, no hay otros estados de agregación más que el líquido y los diagramas más interesantes se presentan cuando en el intervalo de temperatura representado aparecen zonas de miscibilidad parcial entre dos fases líquidas, una  $\alpha$  rica en el componente 1 y otra  $\beta$  rica en componente 2. Al variar la temperatura (ver la figura 7.9.2) cambia la miscibilidad y en el diagrama se representan los dominios de estabilidad de cada una de ellas.

d) Sistemas sólido-gas. Existen muchos casos posibles. La característica común de estos equilibrios es que la estabilidad de una u otra fase depende de la relación entre la presión aplicada al sistema y la presión de equilibrio de la fase gaseosa a la temperatura que se considere.