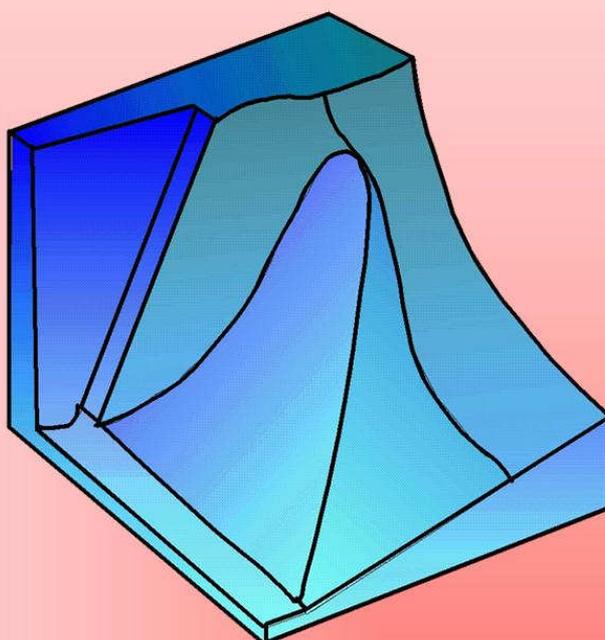




**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE MADRID
E.T.S. INGENIEROS DE MINAS**



**Departamento de Ingeniería Química
y Combustibles**



TERMODINÁMICA QUÍMICA II

**José María Montes Villalón
Javier García Torrent**

**3ª edición
Madrid, 2007**

TQ2WP8.901



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

TERMODINÁMICA QUÍMICA II

José M^a Montes Villalón
Javier García Torrent

3^a Edición
Madrid, 2007

ÍNDICE

<u>Capítulo</u>	<u>Materia</u>	<u>Página</u>
8	LEY DE ACCIÓN DE MASAS	8.1
	8.1. Introducción	8.1
	8.2. Condición de equilibrio para una reacción química	8.3
	8.3. Afinidad de una reacción	8.4
	8.4. Fugacidad y actividad de un componente	8.6
	8.5. Estados normales	8.9
	8.6. Ley de acción de masas	8.12
	8.7. Variaciones de la constante de equilibrio	8.14
	8.8. Equilibrios gaseosos ideales	8.15
	8.9. Equilibrios no ideales	8.18
	8.10. Desplazamiento del equilibrio químico	8.19
9	TERMODINÁMICA DE LAS DISOLUCIONES	9.1
	9.1. Introducción	9.1
	9.2. Calores de disolución	9.2
	9.3. Ecuación de Gibbs-Duhem	9.4
	9.4. Disoluciones ideales	9.4
	9.5. Ley de Raoult	9.7
	9.6. Disoluciones diluídas. Ley de Henry	9.9
	9.7. Propiedades coligativas de las disoluciones	9.10
	9.8. Ebullición y congelación	9.11
	9.9. Equilibrio osmótico	9.14
	9.10. Desviaciones del comportamiento ideal	9.16
	9.11. Diagramas de equilibrio. Sistemas líquido-vapor con miscibilidad total	9.17
	9.12. Miscibilidad parcial. Sistemas líquido-líquido	9.20
	9.13. Equilibrios líquido-vapor con miscibilidad parcial	9.21
	9.14. Inmiscibilidad total en estado líquido	9.22
	9.15. Sistemas sólido-gas	9.23
	9.16. Higrometría	9.25

10	SISTEMAS TERNARIOS	10.1
	10.1. Introducción. Diagramas triangulares	10.1
	10.2. Propiedades de los diagramas triangulares	10.4
	10.3. Ley del reparto	10.6
	10.4. Extracción por disolventes	10.7
	10.5. Mezclas líquidas ternarias	10.8
	10.6. Influencia de la temperatura	10.13
	10.7. Solubilidad de sales	10.14
	10.8. Sistemas con tres fases sólidas	10.17
11	DISOLUCIONES IÓNICAS	11.1
	11.1. Generalidades	11.1
	11.2. Conductión iónica	11.3
	11.3. Conductancia equivalente	11.4
	11.4. Ley de la migración independiente	11.6
	11.5. Números de transporte	11.7
12	EQUILIBRIOS IÓNICOS	12.1
	12.1. Introducción	12.1
	12.2. Actividades iónicas	12.2
	12.3. Coeficientes de actividad iónicos	12.4
	12.4. Teoría de las actividades iónicas	12.6
	12.5. Equilibrio ácido-base	12.8
	12.6. Equilibrios de solubilidad	12.11
13	PILAS GALVÁNICAS	13.1
	13.1. Introducción	13.1
	13.2. Pilas reversibles	13.1
	13.3. Termodinámica de las pilas reversibles	13.4
	13.4. Semielementos o electrodos	13.6
	13.5. Uniones líquidas	13.8
	13.6. Cálculo de la f.e.m.	13.9
	13.7. Ecuación de Nernst	13.11
	13.8. Potenciales de electrodo	13.12
	13.9. Determinación potenciométrica del pH	13.14

14	TEMAS COMPLEMENTARIOS	14.1
	14.1. Introducción	14.1
	14.2. Sistemas abiertos	14.2
	14.3. Temperaturas de llama	14.5
	14.4. Temperaturas y presiones de explosión	14.6
	14.5. Ecuaciones termodinámicas de estado	14.8
	14.6. Diagramas termodinámicos	14.12
	14.7. Estabilidad del equilibrio	14.14

CAPÍTULO 8

LEY DE ACCIÓN DE MASAS

§ 8.1.- Introducción

En el estudio del equilibrio que hemos desarrollado hasta este punto, no se ha considerado todavía explícitamente el caso en que se produzca una *reacción química*. Si nos referimos a un *sistema cerrado, a temperatura y presión constantes*, en el que la única transformación posible sea una cierta *reacción química*, habrá que investigar los mínimos de su entalpía libre **G** en dichas circunstancias. Por este motivo, antes de iniciar el análisis, tendremos que establecer un formalismo para expresar los cambios de la entalpía libre y, en general, de las propiedades extensivas del sistema, en función del *avance ξ de la reacción*.

Se trata de formular los cambios de una función extensiva **Y** cualquiera del sistema cuando se produce en él una cierta reacción (2.2.3) a temperatura y presión constantes. Por diferenciación de (5.2.1), podemos escribir para toda transformación elemental *a temperatura y presión constantes*:

$$dY = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (8.1.1)$$

Pero las dn_i vienen determinadas por (2.2.5) y la derivada parcial, según la definición (5.2.3), es la *función molar parcial Y_i* , luego la expresión anterior se convierte en

$$dY = \sum_i Y_i \nu_i d\xi \quad (8.1.2)$$

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

$$\Delta Y_r \equiv \sum_i \nu_i Y_i \quad (8.1.3)$$

(8.1.2) toma la forma más compacta siguiente:

$$dY = \Delta Y_r d\xi \quad (8.1.4)$$

o también,

$$\frac{dY}{d\xi} = \Delta Y_r \quad (8.1.5)$$

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

Es importante no confundir ΔY_r , tal como lo define (8.1.3), con el incremento ordinario o diferencia $Y - Y_0$ entre los valores final e inicial de Y . De acuerdo con el *teorema de Euler* (5.2.8), se verifica

$$Y_0 = \sum Y_{i,0} n_{i,0} \quad (8.1.6)$$

y también

$$Y = \sum Y_i n_i \quad (8.1.7)$$

luego

$$Y - Y_0 = \sum Y_i n_i - \sum Y_{i,0} n_{i,0} \quad (8.1.8)$$

y si aplicamos (2.2.6) y (8.1.3) y agrupamos términos,

$$Y - Y_0 = \sum (Y_i - Y_{i,0}) n_{i,0} + \xi \Delta Y_r \quad (8.1.9)$$

En este resultado vemos, en primer lugar, que $Y - Y_0$ es *extensiva* y ΔY_r , al igual que las Y_i , es *intensiva*. En el caso en que el sistema sea tan grande que *el valor considerado del avance ξ no afecte prácticamente a su composición*, serán las Y_i finales muy aproximadamente iguales a las iniciales $Y_{i,0}$ y (8.1.9) se reducirá a

$$Y - Y_0 = \xi \Delta Y_r \quad (8.1.10)$$

y, en el caso en que sea $\xi = 1 \text{ mol}$, serán *iguales numéricamente* ambos miembros, aunque persistiendo la discrepancia dimensional. Precisamente para evitar confusiones con un incremento ordinario ΔY , se añadió el subíndice r en la definición (8.1.3).

Por último, vamos a volver brevemente sobre los calores de reacción, con estos nuevos conceptos a la vista. Evidentemente, el *calor de reacción a presión constante* será igual a $-dH/d\xi$ si la composición del sistema no se altera apreciablemente a consecuencia de un avance de 1 mol . El calor de reacción vendrá expresado en unidades de energía/mol.

Según (8.1.5) y (8.1.3), se verifica

$$\Delta H_r = dH/d\xi = \sum_i \nu_i H_i . \quad (8.1.11)$$

Si se trata de un *sistema gaseoso ideal*, las entalpías no dependen más que de las temperaturas y, por tanto,

$$H = \sum_i n_i H_{mi}^\circ , \quad (8.1.12)$$

en donde H_{mi}° representa la *entalpía molar normal* de la sustancia genérica i , a la temperatura del sistema. Al derivar (8.1.12) respecto de n_i , resulta

$$H_i = \partial H / \partial n_i = H_{mi}^\circ . \quad (8.1.13)$$

Para *cuerpos condensados puros* es también, muy aproximadamente,

$$H_i = H_{mi}^\circ . \quad (8.1.14)$$

Podemos, pues, concluir que en sistemas formados por *gases ideales y/o cuerpos condensados puros* (sólidos o líquidos),

$$\Delta H_r = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ , \quad (8.1.15)$$

expresión de la que se hace uso muy frecuente en Termoquímica.

§ 8.2.- Condición de equilibrio para una reacción química

Continuamos con el estudio de un *sistema cerrado, a temperatura y presión constantes*, en el que se produce un avance elemental $d\xi$ de una reacción (2.2.3). Según (4.2.14), (8.1.2), (2.2.5) y (8.1.3), se verificará, para la entalpía libre del sistema:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \Delta G_r d\xi \leq 0 . \quad (8.2.1)$$

En equilibrio, ha de ser $dG = 0$ y, como $d\xi$ es arbitraria, se habrá de verificar

$$\Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 , \quad (8.2.2)$$

que es la *condición de equilibrio para una reacción química* genérica, de la forma (2.2.3).

Cuando $\Delta G_r \neq 0$, no existirá equilibrio y, según (8.2.1), tendrá que ser $dG < 0$. Si $\Delta G_r < 0$, dicha fórmula obliga a que sea $d\xi > 0$, luego *la reacción progresará*. Si $\Delta G_r > 0$, tendrá que ser $d\xi < 0$ y *la reacción retrocederá*.

Cuando se aplique la condición de equilibrio (8.2.2) a un *sistema heterogéneo*, no es

preciso emplear la notación de dobles índices utilizada en el capítulo 5. Si el sistema se encuentra *en equilibrio*, el potencial químico de todo componente **i** tendrá un mismo valor μ_i en cualquiera de las fases y quedará identificado, pues, por sólo el subíndice.

Conviene advertir aquí que el *teorema de Gibbs* (5.4.18) puede ser considerado como un caso particular de (8.2.2), aplicado a reacciones que consistan en el paso de componente genérico **i** de una fase a otra.

Si son posibles simultáneamente varias reacciones en el sistema, para cada reacción genérica **j** se verificará (2.2.5) y, en consecuencia, la dn_i de cada componente verificará

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\xi_j \quad (8.2.3)$$

y (8.2.2) se convertirá en

$$dG = \sum_j \sum_i v_{ij} \mu_i d\xi_j = \sum_j \Delta G_{r,j} d\xi_j = 0 . \quad (8.2.4)$$

Como las ξ_j son arbitrarias, esta expresión se ha de anular idénticamente y se satisfará, por tanto, (8.2.2) para cada una de las reacciones.

§ 8.3.- Afinidad de una reacción

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

La afinidad es la *fuerza motriz* de una reacción. Esto no significa que, necesariamente, una mayor afinidad signifique mayor velocidad de reacción. La velocidad de una reacción depende de su afinidad y de la resistencia o las barreras que se opongan a su avance. Hay reacciones de alta afinidad que, en ciertas circunstancias, no se producen espontáneamente. Si, por ejemplo, mezclamos un volumen de oxígeno con dos de hidrógeno, obtenemos una *mezcla explosiva*, en la que es posible la reacción de síntesis del agua, que tiene una afinidad muy elevada. A pesar de esto, la mezcla puede permanecer sin que ocurra nada apreciable durante un tiempo indefinido. Pero basta introducir un catalizador adecuado, o iniciarla mediante una llama o una descarga eléctrica para que se produzca totalmente la reacción con una enorme velocidad. En la determinación de las velocidades de reacción, además de las afinidades, intervienen otros factores cuyo estudio incumbe a la *Cinética Química*.

Es interesante establecer una *relación termodinámica entre la afinidad y el calor de reacción*. Para ello vamos a intentar expresar ΔG_r en función de ΔH_r . De (5.2.13) y (5.2.14) se deduce que

$$\mu_i = H_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p , \quad (8.3.1)$$

formalmente análoga a la *fórmula de Thomson* (4.3.13). Si expresamos ΔG_r mediante la definición (8.1.3) y aplicamos (8.3.1), se obtiene

$$\Delta G_r = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i H_i + T \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial T} \right)_p, \quad (8.3.2)$$

que equivale a

$$\Delta G_r = \Delta H_r + T \left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} \right)_p. \quad (8.3.3)$$

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

Puede darse a (8.3.3) una forma que suele facilitar su aplicación. Si derivamos el cociente $\Delta G_r/T$, resulta

$$\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial T} = \frac{T \frac{\partial \Delta G_r}{\partial T} - \Delta G_r}{T^2} \quad (8.3.4)$$

y si lo aplicamos a (8.3.3),

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H_r}{T^2}. \quad (8.3.5)$$

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

$$\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial T} = \frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \left(-\frac{1}{T^2} \right), \quad (8.3.6)$$

al sustituir en (8.3.5) resulta

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_r}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = \Delta H_r. \quad (8.3.7)$$

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

A partir de (5.2.13), se deduce también fácilmente que

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r, \quad (8.3.8)$$

que tiene la misma forma que la definición (4.1.10) de G y es equivalente a la ecuación de Gibbs-Helmholtz (8.3.3). Su empleo es inmediato cuando se conoce el ΔS_r de la reacción.

§ 8.4.- Fugacidad y actividad de un componente

La condición de equilibrio para una reacción química viene expresada mediante (8.2.2) como una ecuación lineal muy simple en los potenciales químicos de las sustancias que intervienen en la reacción. Para facilitar la aplicación práctica de dicha condición, es necesario formular los potenciales químicos en función de propiedades cuyo conocimiento o determinación sean más fáciles o inmediatos. Eso es muy simple en el caso de un *gas ideal puro*. Por aplicación de la ecuación termodinámica (4.3.5) y de la ecuación de estado del gas ideal, podemos escribir, a temperatura constante,

$$d\mu = dG_m = V_m dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p, \quad (8.4.1)$$

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

Cuando el gas forma parte de una *mezcla gaseosa ideal*, el resultado es formalmente el mismo. En efecto, supongamos que la mezcla gaseosa se encuentra en equilibrio con el gas genérico i puro, contenido en un depósito separado de la mezcla por una *membrana semipermeable*, que sólo deja pasar el gas i (figura 8.4.1). Evidentemente, habrá equilibrio cuando la presión parcial p_i del gas en la mezcla sea igual a la existente del lado del gas puro. Pero también habrá de cumplirse el *teorema de Gibbs* (5.4.18) para dicho gas, su potencial químico en la mezcla será igual al del gas puro y seguirá, por tanto, (8.4.1):

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (T = \text{Cte.}). \quad (8.4.2)$$

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

$$\mu_i = \mu_i^o(T, p_i^o) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^o}, \quad (8.4.3)$$

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

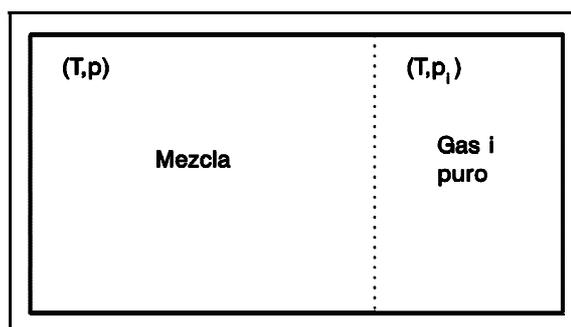


Figura 8.4.1

Como gracias a (8.4.3) se simplifica notablemente la formulación de los equilibrios en sistemas gaseosos ideales, interesaría conservar su forma para cualquier componente de cualquier fase. Para ello se define una nueva *propiedad intensiva*, denominada *fugacidad* f_i de un componente **i** de una fase cualquiera mediante una relación de la misma forma que (8.4.2):

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (T = \text{Cte.}) \quad (8.4.4)$$

Si, análogamente al caso del gas ideal, integramos (8.4.4) entre los estados (T, f_i°) y (T, f_i) , obtenemos una fórmula análoga a (8.4.3):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (8.4.5)$$

Esta expresión determina μ_i como función monótona creciente de f_i . La función inversa $f_i(\mu_i)$, en consecuencia, también será *monótona creciente*. Ya vimos en el § 5.4 c) que todo componente tiende a *escapar* de las fases en que es mayor su potencial químico; por tanto, μ_i , o cualquier función monótona creciente de μ_i , tal como f_i , sirve para medir la *tendencia al escape* del componente **i**.

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

$$a_i \equiv f_i / f_i^\circ \quad (8.4.6)$$

Al introducir esta definición en (8.4.5), resulta

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (T = \text{Cte.}) \quad (8.4.7)$$

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

La expresión (8.4.7) se toma como *definición de la actividad* a_i de cualquier componente de cualquier fase, sea o no gaseosa. Mediante ella se puede sustituir el potencial

químico μ_i por la actividad a_i , lo cual conduce, como veremos, a una notable simplificación formal de los cálculos de equilibrio

Dada la analogía existente entre (8.4.2) y (8.4.4), se asignan a la *fugacidad* las dimensiones de una *presión*, ya que, en cierto modo, representa una "presión generalizada". La *actividad*, por el contrario, es un puro *número* adimensional.

Si para los componentes de una mezcla gaseosa ideal tomamos como presión normal la p de la mezcla, como $p_i/p = x_i$, (8.4.3) se convertirá en

$$\mu_i = \mu_i^o(T,p) + RT \ln x_i \quad (8.4.8)$$

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

En el caso de las disoluciones condensadas (líquidas o sólidas), afirmaremos que un componente tiene *comportamiento ideal*, si verifica la misma relación (8.4.8) que los gases ideales, esto es si *su actividad es igual a su fracción molar*. Se comprueba fácilmente que este hecho es consecuencia de las propiedades (7.3.1) y (7.3.2) de las disoluciones ideales.

En efecto, es muy fácil extender la expresión (3.2.11) a una mezcla de más de dos gases, con el resultado $\Delta S = R \sum n_i \ln x_i$, que nos permite determinar la ΔG de mezcla:

$$\Delta G = 0 - T \Delta S = RT \sum n_i \ln x_i \quad (8.4.9)$$

ya que $\Delta H = 0$, como impone (7.3.1) para toda disolución ideal. Mediante un razonamiento análogo al aplicado en el § 7.3 para deducir (7.3.5), llegamos a la siguiente expresión de la entalpía libre total de una disolución ideal:

$$\begin{aligned} G &= G_{\text{inc}} + \Delta G = \sum n_i G_{m,i}(T,p) + RT \sum n_i \ln x_i = \dots \\ &\dots = \sum n_i [G_{m,i}(T,p) + RT \ln x_i], \end{aligned} \quad (8.4.10)$$

para valores cualesquiera de las n_i . Si comparamos este resultado con la expresión $G = \sum n_i \mu_i$, proporcionada por el teorema de Euler (5.2.8), ha de ser

$$\mu_i = G_{m,i}(T,p) + RT \ln x_i \quad (8.4.11)$$

que concuerda exactamente con (8.4.8).

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

Más adelante veremos que, en ciertas circunstancias, el comportamiento de muchos componentes se aproxima bastante al ideal descrito por (8.4.8), expresión que determinará

entonces aproximadamente los potenciales químicos respectivos. Cuando todos los componentes de una fase siguen (8.4.8), se dice que la fase es ideal. Es fácil establecer una conexión entre (8.4.7) y (8.4.8); basta para ello introducir un factor de corrección adecuado en el argumento del logaritmo. Entonces, todo componente verificará

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i x_i) , \quad (8.4.12)$$

en donde el *coeficiente de actividad* γ_i se define mediante

$$a_i = \gamma_i x_i . \quad (8.4.13)$$

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

§ 8.5.- Estados normales

En principio, la elección del estado normal es arbitraria, ya que afecta sólo al valor numérico de la actividad y al término constante μ_i° del segundo miembro de (8.4.7), pero no a sus relaciones con otras propiedades. Se comprende que es fundamental una elección adecuada del estado normal de cada componente para facilitar los cálculos en que intervenga su potencial químico. Por este motivo vamos a examinar ahora esta cuestión.

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

Evidentemente, el estado normal de un componente se puede definir de entrada, estipulando sus propiedades termodinámicas según convenga, pero siempre a la temperatura T del sistema. Este es el *método directo*, que podría pensarse que es el único a primera vista. Existe, no obstante, un *método indirecto*, que consiste en lo siguiente: A un cierto estado, de potencial químico μ_i^* , se le asigna una actividad de un valor arbitrario a_i^* , que se juzgue conveniente por la razón que sea. Entonces, según (8.4.7), se habrá de verificar

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^* . \quad (8.5.1)$$

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

$$\mu_i^\circ = \mu_i^* - RT \ln a_i^* \quad (8.5.2)$$

y la expresión de μ_i será

$$\mu_i = (\mu_i^* - RT \ln a_i^*) + RT \ln a_i . \quad (8.5.3)$$

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

a) Gases ideales.- En ellos coincide la fugacidad con la presión parcial. Como ya se ha indicado, usualmente se toma como estado normal el del *gas puro a la temperatura T del sistema y la presión $p^0 = 1 \text{ bar}$ (ó 1 atm)*. De acuerdo con (8.4.6), *la actividad será igual al número que mide la presión parcial del gas cuando se toma como unidad de presión el bar (o la atmósfera)*.

A veces se prefiere como estado normal el del *gas puro a la temperatura y presión del sistema*. En tal caso, *la actividad p_i/p resultará igual a la fracción molar x_i y se verificará (8.4.8)*. Hay que notar que, con esta elección, el estado normal cambiará con la presión del sistema, mientras que con el primer criterio permanece inalterado.

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

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

$$\lim_{p_i^* \rightarrow 0} \frac{f_i^*}{p_i^*} = 1 . \quad (8.5.4)$$

De acuerdo con (8.5.2) se verificará

$$\begin{aligned} \mu_i^o &= \lim_{p_i^* \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln \frac{f_i^*}{f_i^o}) = \dots \\ &\dots = \lim_{p_i^* \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln \frac{p_i^*}{f_i^o}) . \end{aligned} \quad (8.5.5)$$

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

c) Cuerpos puros condensados (sólidos o líquidos).- Por tratarse de cuerpos puros, el potencial químico coincide con la entalpía libre molar media. La ecuación (4.3.10) indica que, como los volúmenes molares de los cuerpos condensados son relativamente pequeños, ΔG_m es prácticamente despreciable para cambios de presión moderados. En consecuencia se verifica, con gran aproximación,

$$\mu_i = \mu_i^\circ = G_m \quad (8.5.6)$$

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

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

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

Para el *disolvente*, se toma como estado normal el mismo *puro*, a la temperatura del sistema y la misma presión que éste, o a la presión fija de **1 bar** (ó **1 atm**). Para los *solutos*, en cambio, se suele seguir el *método indirecto*, basándose en el hecho de que, cuando la disolución está muy diluída, su comportamiento se aproxima al ideal determinado por (8.4.8). Entonces, cuando la concentración de un soluto tiende a cero, podemos asignarle una actividad igual a la fracción molar:

$$\lim_{x_i^* \rightarrow 0} \frac{a_i^*}{x_i^*} = 1 \quad (8.5.7)$$

Al aplicar la ecuación (8.5.2), resulta

$$\begin{aligned} \mu_i^\circ &= \lim_{x_i^* \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln a_i^*) = \dots \\ &\dots = \lim_{x_i^* \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln x_i^*) \end{aligned} \quad (8.5.8)$$

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

§ 8.6.- Ley de acción de masas

Una vez introducida la noción de *actividad*, podemos volver sobre la *condición de equilibrio químico* (8.2.2) y transformarla con la ayuda de (8.4.7):

$$\Delta G_r = \sum_i (v_i \mu_i^\circ + v_i RT \ln a_i) = \dots$$

$$\begin{aligned}
\dots &= \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \dots \\
\dots &= \Delta G_r^o + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \dots \\
\dots &= \Delta G_r^o + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = 0,
\end{aligned}
\tag{8.6.1}$$

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

$$\Delta G_r^o \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^o . \tag{8.6.2}$$

Podemos transformar (8.6.1) de la siguiente forma:

$$\ln \prod_i a_i^{\nu_i} = -\frac{\Delta G_r^o}{RT} \tag{8.6.3}$$

y, al tomar exponenciales,

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = e^{-\Delta G_r^o/RT} , \tag{8.6.4}$$

que es la expresión de la *ley de acción de masas*, o *L.A.M.* Para facilitar su comprensión y manejo, daremos el nombre de *cociente de reacción* \mathbf{A}_a al productorio del primer miembro:

$$\mathbf{A}_a \equiv \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{8.6.5}$$

y *constante de equilibrio* \mathbf{K}_a al segundo miembro:

$$\mathbf{K}_a \equiv e^{-\Delta G_r^o/RT} . \tag{8.6.6}$$

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

Al hacer uso de las definiciones (8.6.5) y (8.6.6), la expresión (8.6.4) de la L.A.M. se transforma en

$$\mathbf{A}_a = \mathbf{K}_a . \tag{8.6.7}$$

En general, será $\mathbf{A}_a \neq \mathbf{K}_a$, salvo si el sistema se encuentra en *equilibrio químico*, en cuyo caso será $\mathbf{A}_a = \mathbf{K}_a$ y se verificará la *L.A.M.* Esta ley impone, por tanto, una condición que ha de satisfacer el cociente de reacción cuando se alcance el equilibrio.

La aplicación de la *L.A.M.* al estudio de los equilibrios químicos en *disoluciones ideales* es inmediata. Como entonces las actividades son iguales a las fracciones molares, basta sustituir las a_i por x_i en la expresión (8.6.4) de la *L.A.M.* para obtener una condición que afecta directamente a la composición del sistema. Como, gracias a (2.2.6), se pueden expresar todas las x_i en función del avance de reacción ξ , la *L.A.M.* proporciona la ecuación que se precisa para determinar el valor que toma ξ en el equilibrio.

Si intervienen *cuerpos condensados puros* en la reacción, como en el § 8.5 c) vimos que sus actividades son iguales a la unidad, dejan de aparecer explícitamente en el *cociente de reacción*, que puede resultar notablemente simplificado.

A las reacciones entre *gases ideales* les dedicaremos un tratamiento específico en el § 8.8, dada la extensión que requiere y la diversidad de los aspectos que abarca su estudio, por lo frecuente que es el empleo del modelo gaseoso ideal.

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

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ, \quad (8.6.8)$$

que tiene la misma forma que la (2.4.5) de la entalpía de formación normal. Se dispone de tablas de entalpías libres de formación a la temperatura convencional de 25°C. Mediante ellas es inmediata la determinación del $\Delta G_{r,298}^\circ$ de una reacción y la K_a a la misma temperatura. Como corrientemente la temperatura T del sistema será otra, necesitaremos un procedimiento para el cálculo de la K_a a una temperatura en función de su valor a otra temperatura, cosa que vamos a hacer en el § 8.7 que sigue.

A veces puede hacerse uso de la relación (8.3.8) entre ΔG_r , ΔH_r y ΔS_r . Como ΔH_r° puede determinarse sin problemas con la ayuda de la *Termodinámica*, si, por alguna razón se conociera o fuera fácil determinar ΔS_r° , se podría calcular inmediatamente

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ. \quad (8.6.9)$$

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

Supongamos, por último, que la ecuación de una reacción es combinación lineal de las de otras, tal como se vió en el § 2.3 al estudiar la *ley de Hess*. Análogamente a (2.3.5), podemos escribir

$$\Delta G_r^\circ = \sum_j \lambda_j \Delta G_{r,j}^\circ \quad (8.6.10)$$

y si sustituímos en (8.6.6),

$$K_a = e^{-\sum \lambda_j \Delta G_{r,j}^{\circ} / RT} = \prod_j K_{a,j}^{\lambda_j}, \quad (8.6.11)$$

que determina la K_a de la reacción resultante en función de las $K_{a,j}$ de las que se combinaron. Conviene reparar en la correspondencia formal logarítmica que existe entre (8.6.10) y (8.6.11).

§ 8.7.- Variaciones de la constante de equilibrio

Vamos a investigar, en primer lugar, cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura del sistema. Para ello derivaremos respecto de T el logaritmo natural de K_a , que es, evidentemente, el exponente de (8.6.6):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p &= -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT}\right)\right]_p = \dots \\ \dots &= -\frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_r^{\circ}}{T}\right)\right]_p \end{aligned} \quad (8.7.1)$$

y si aplicamos la *ecuación de Gibbs-Helmholtz* en su forma (8.3.5), obtenemos

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT^2}, \quad (8.7.2)$$

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

$$\ln \frac{K_{a,2}}{K_{a,1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^{\circ} dT}{RT^2}. \quad (8.7.3)$$

La expresión de ΔH_r° en función de la temperatura se obtiene mediante (2.7.15), consecuencia de la *ecuación de Kirchhoff* (2.7.5). Así pues, conocido el valor de K_a (o de ΔG_r°) a una cierta temperatura T_1 , se puede calcular su valor a otra temperatura T_2 utilizando exclusivamente los mismos datos empleados en Termoquímica.

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T &= -\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\Delta G_r^o}{RT}\right)\right]_T = \dots \\ \dots &= -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G_r^o}{\partial p}\right)_T. \end{aligned} \quad (8.7.4)$$

Con la ayuda de (5.2.15) podemos transformar la última derivada como sigue:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G_r^o}{\partial p}\right)_T &= \sum_i v_i \left(\frac{\partial \mu_i^o}{\partial p}\right)_T = \dots \\ \dots &= \sum_i v_i V_i^o = \Delta V_r^o, \end{aligned} \quad (8.7.5)$$

que resuelve el problema planteado.

§ 8.8.- Equilibrios gaseosos ideales

Es frecuente que el sistema sea puramente gaseoso y se aproxime suficientemente al comportamiento ideal. En tal caso, de acuerdo con (8.4.3), se verifica

$$a_i = p_i/p^o, \quad (8.8.1)$$

si se toma, como es usual, una *misma presión normal* p^o para todos los gases que constituyen el sistema. Entonces, de acuerdo con (8.6.5), será

$$A_a = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^o}\right)^{v_i} = (p^o)^{-\Delta v} \prod_i p_i^{v_i}, \quad (8.8.2)$$

en donde

$$\Delta v \equiv \sum_i v_i. \quad (8.8.3)$$

Si definimos

$$A_p \equiv \prod_i p_i^{v_i} \quad (8.8.4)$$

y

$$K_p \equiv (p^o)^{\Delta v} K_a, \quad (8.8.5)$$

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

$$A_p \equiv \prod_i p_i^{v_i} = K_p . \quad (8.8.6)$$

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

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

$$A_p \equiv \prod_i p_i^{v_i} = \prod_i (p x_i)^{v_i} = p^{\Delta v} \prod_i x_i^{v_i} . \quad (8.8.7)$$

Ahora definimos

$$A_x \equiv \prod_i x_i^{v_i} \quad (8.8.8)$$

y

$$K_x \equiv p^{-\Delta v} K_p . \quad (8.8.9)$$

Al aplicar estas definiciones a (8.8.6), se obtiene una nueva fórmula para la L.A.M.:

$$A_x \equiv \prod_i x_i^{v_i} = K_x . \quad (8.8.10)$$

Para las *cantidades de sustancia* operaremos como sigue:

$$A_p \equiv \prod_i (p \cdot n_i / n)^{v_i} = (p/n)^{\Delta v} \prod_i n_i^{v_i} , \quad (8.8.11)$$

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

$$A_n \equiv \prod_i n_i^{v_i} \quad (8.8.12)$$

y

$$K_n \equiv (p/n)^{-\Delta v} K_p . \quad (8.8.13)$$

Estas tres fórmulas, aplicadas a (8.8.6), conducen a la siguiente expresión de la L.A.M.:

$$A_n \equiv \prod_i n_i^{v_i} = K_n . \quad (8.8.14)$$

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

$$\begin{aligned} A_p &\equiv \prod_i (RT n_i / V)^{v_i} = (RT)^{\Delta v} \prod_i (n_i / V)^{v_i} = \dots \\ &\dots = (RT)^{\Delta v} \prod_i c_i^{v_i} = (RT)^{\Delta v} A_c , \end{aligned} \quad (8.8.15)$$

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

$$A_c \equiv \prod_i c_i^{v_i} \quad (8.8.16)$$

y

$$K_c \equiv (RT)^{-\Delta v} K_p. \quad (8.8.17)$$

Al aplicar a (8.8.6) resulta la expresión buscada para la L.A.M.:

$$A_c \equiv \prod_i c_i^{v_i} = K_c. \quad (8.8.18)$$

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

Como ejemplo de la utilidad de los conceptos precedentes, vamos a aplicarlos al análisis del efecto de la agregación de gases sobre el equilibrio. Supondremos, en primer lugar, que se agrega un gas inerte. Para investigar qué ocurre, partiremos de la relación (8.8.13) entre K_n y K_p . Si se mantienen T y p constantes, al agregar el gas inerte aumenta la cantidad total de materia n del sistema sin que se altere ninguna de las n_i de las sustancias que intervienen en la reacción.

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

Supongamos ahora que se agrega el gas inerte manteniendo T y V constantes. En este caso conviene utilizar la relación (8.8.17) entre K_c y K_p . Tanto RT como K_p permanecen inalteradas, luego K_c no varía y *el equilibrio no se altera*. Si, en las mismas

condiciones, el gas que se agrega es $\left\{ \begin{array}{l} \text{reactivo} \\ \text{producto} \end{array} \right\}$, según (8.8.18) A_c ha de permanecer constante, luego el equilibrio se desplaza en el sentido de agotar el cuerpo agregado, o sea que la reacción $\left\{ \begin{array}{l} \text{avanza} \\ \text{retrocede} \end{array} \right\}$.

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

§ 8.9.- Equilibrios no ideales

Aunque sea muy frecuente, no siempre se consigue una aproximación satisfactoria tratando los sistemas gaseosos y las disoluciones como si fueran ideales al aplicar la L.A.M. Hay dos casos típicos en que hay que recurrir a un planteamiento más general. Son éstos los sistemas gaseosos a presiones elevadas y las disoluciones que se desvíen sensiblemente del comportamiento ideal, especialmente las iónicas.

En *sistemas gaseosos a presiones elevadas*, pueden producirse desviaciones importantes respecto del comportamiento ideal y será preciso manejar las *fugacidades* en vez de las presiones parciales. De acuerdo con (8.6.5) y (8.4.6),

$$A_a \equiv \prod_i (f_i / P^0)^{\nu_i} = (P^0)^{-\Delta \nu} \prod_i f_i^{\nu_i} \quad (8.9.1)$$

y si, análogamente a (8.4.13), hacemos

$$f_i \equiv \chi_i p_i, \quad (8.9.2)$$

en donde χ_i es el *coeficiente de fugacidad* del componente genérico i , (8.9.1) se convierte en

$$A_a = (P^0)^{-\Delta \nu} \prod_i \chi_i^{\nu_i} \prod_i p_i^{\nu_i} = (P^0)^{-\Delta \nu} A_\chi A_p, \quad (8.9.3)$$

en la que representamos $\prod_i \chi_i^{\nu_i}$ por A_χ .

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

$$A_\chi A_p = (P^0)^{\Delta \nu} K_a. \quad (8.9.4)$$

Con el fin de que esta fórmula determine A_p , que es lo que interesa, hay que conocer previamente A_χ , que a su vez es función de la composición de equilibrio, para cuya determinación se precisa A_p . Este círculo vicioso se soslaya operando por *aproximaciones sucesivas*. En una primera aproximación, se supone comportamiento ideal ($A_\chi = 1$) y se determina un primer conjunto de presiones parciales p_i' . Existen diversos procedimientos para determinar las χ_i en función de las p_i . Con su ayuda se obtiene un conjunto de coeficientes de fugacidad χ_i' , que se introduce en (8.9.4) y permite el cálculo de un nuevo cociente de reacción A_p , con el que se obtiene la segunda aproximación p_i'' . Se repite el proceso las veces que necesite (corrientemente muy pocas), hasta lograr que las diferencias entre los resultados de dos iteraciones sucesivas sean menores que los márgenes de error.

En el caso de las *disoluciones*, se sigue un proceso enteramente análogo, recurriendo ahora a (8.4.13). La expresión (8.9.1) queda sustituida por

$$A_a \equiv \prod_i (\gamma_i x_i)^{\nu_i} = A_\gamma A_x \quad (8.9.5)$$

y, en vez de (8.9.4), se llega a

$$A_\gamma A_x = K_a, \quad (8.9.6)$$

que se utiliza en un proceso iterativo semejante al anterior.

§ 8.10.- Desplazamiento del equilibrio químico

En la figura 8.10.1 se representa gráficamente cómo varía la entalpía libre G de un sistema cerrado cuando se produce en él una *reacción química a temperatura y presión constantes*. Desde un valor inicial G_o , para un avance de reacción nulo, estado en el que supondremos que sólo hay reactivos, G va disminuyendo hasta pasar por un mínimo, para el cual el sistema se encontrará en el estado de *equilibrio químico*, que se determina mediante la L.A.M. y al que corresponderá un avance de reacción $\xi = \xi_{eq}$. Cuando se modifican la T y/o la p , la curva se altera y se *desplaza el mínimo* de G hasta un nuevo valor de ξ_{eq} . Vemos, por tanto, que las sucesivas posiciones del mínimo de G van determinando el *desplazamiento del equilibrio con los cambios de temperatura y presión*.

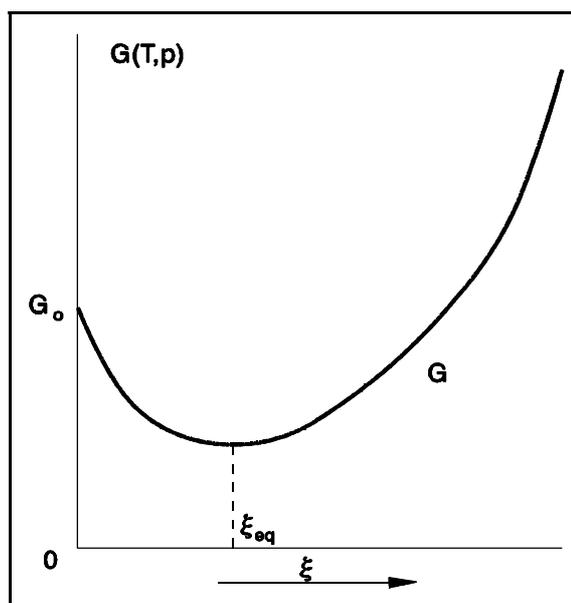


Figura 8.10.1

No es complicado investigar matemáticamente esta cuestión. Se trata de formular los cambios de G con T , p y las n_i , cuando los cambios de estas últimas se deben *exclusivamente a una reacción química*, simbolizada por (2.2.3). Para ello recurrimos a la expresión (5.3.9) de dG en función de dT , dp y las dn_i , introduciendo en ella los valores de las dn_i determinados por (2.2.5):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi . \quad (8.10.1)$$

De aquí se infiere que

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_r = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} , \quad (8.10.2)$$

que no es más que una forma más general de expresar (8.1.5) aplicada a G . En equilibrio, a T y p constantes, se verificará (8.2.2) y, en consecuencia, $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ será nula, cosa que se deduciría también de (4.2.14) al referirla a la variable ξ .

Gracias a (8.10.2), se puede dar a (8.10.1) la forma más simple siguiente:

$$dG = -SdT + Vdp + (\partial G / \partial \xi)_{T,p} d\xi . \quad (8.10.3)$$

Al derivarla respecto de ξ obtenemos

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \dots \quad (8.10.4)$$

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

Al variar \mathbf{T} y \mathbf{p} , se va alterando ξ , pero el sistema *permanece en equilibrio*, aunque éste se vaya desplazando. Por tanto, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ se mantendrá igual a cero y su diferencial, en consecuencia, también será nula. Entonces, (8.10.4) igualada a cero expresará la condición de que $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ se conserve nula para todo cambio elemental de \mathbf{T} y \mathbf{p} . Al despejar $d\xi$ se obtiene

$$d\xi = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}} dT - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}} dp. \quad (8.10.5)$$

Como, en tanto que el sistema se encuentre en equilibrio, \mathbf{G} ha de ser *mínima*, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ será nula - como ya se ha visto - y $(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p}$ tendrá que ser *positiva*. En consecuencia, el coeficiente de $d\mathbf{T}$ tendrá el mismo signo que $(\partial S/\partial \xi)_{T,p}$ y el de $d\mathbf{p}$ el mismo que $-(\partial V/\partial \xi)_{T,p}$. Además $(\partial S/\partial \xi)_{T,p}$ es positiva si el sistema absorbe calor al progresar la reacción y negativa en caso contrario. Podemos dar, pues, a (8.10.5) la siguiente interpretación:

Cuando se $\left\{ \begin{array}{l} \text{aumenta} \\ \text{disminuye} \end{array} \right\}$ la temperatura a presión constante, el equilibrio químico se desplaza en el sentido en que se $\left\{ \begin{array}{l} \text{absorbería} \\ \text{cedería} \end{array} \right\}$ calor a temperatura y presión constantes; cuando se $\left\{ \begin{array}{l} \text{aumenta} \\ \text{disminuye} \end{array} \right\}$ la presión a temperatura constante, el equilibrio se desplaza en el sentido en que $\left\{ \begin{array}{l} \text{disminuiría} \\ \text{aumentaría} \end{array} \right\}$ el volumen a temperatura y presión constantes.

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

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

CAPÍTULO 9

TERMODINÁMICA DE LAS DISOLUCIONES

§ 9.1.- Introducción

Una disolución es una mezcla de varias especies químicas, a nivel molecular, atómico o iónico. Toda disolución resulta ser, por tanto, un *sistema homogéneo*, cuyo estado depende de su composición, entre otros factores. Las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas y gaseosas.

Las disoluciones gaseosas no suelen plantear problemas que requieran un tratamiento específico en esta asignatura. Para su estudio es suficiente con lo tratado acerca de gases en los capítulos 7 y 8. Si no existen fuertes diferencias de densidad, los gases forman mezclas homogéneas y, en las condiciones experimentales más frecuentes, suelen formar disoluciones ideales.

Si bien las *disoluciones sólidas* son muy frecuentes, su estudio experimental es complicado y su comportamiento suele presentar bastantes peculiaridades. Las disoluciones líquidas son, en general las más frecuentes, de las que se dispone de más datos y que no es raro que tengan un comportamiento ideal o casi ideal. Por todo esto, el tratamiento que sigue se va a referir principalmente a *disoluciones líquidas*, aunque el formalismo termodinámico sea válido, en general, para ambos tipos de disoluciones. Se realizarán, además, aplicaciones a equilibrios líquido-gas, líquido-líquido y sólido-gas.

Como vimos en el § 8.5 d), se suele distinguir entre *disolvente* y *solutos*. Cuando los componentes de una disolución tienen propiedades físicas y químicas muy parecidas, acostumbran a ser perfectamente miscibles para cualquier composición y la distinción entre solutos y disolvente es puramente convencional. En tal caso, se suele llamar disolvente al componente prevaleciente, cuya concentración es sensiblemente superior a la de los demás, que serán los solutos. Ahora bien, pueden existir componentes que, en estado puro a la temperatura y presión de la disolución, tengan un *estado de agregación distinto que la disolución*. En tales casos, se toma como disolvente un componente cuyo estado de agregación, cuando se encuentre puro, coincida con el de la disolución a la misma presión y temperatura. Así ocurre, por ejemplo, en las disoluciones de sólidos o gases en líquidos.

§ 9.2.- Calores de disolución

El *teorema de Euler* permite, con la ayuda de (5.2.8), expresar cualquier *propiedad extensiva* de una disolución en función de sus *funciones molares parciales* correspondientes. Vamos a realizar una aplicación a la *entalpía*, para estudiar algunos aspectos de la termoquímica de disoluciones.

Consideremos una *disolución binaria* de un *soluto 2* en un *disolvente 1*. Al disolver n_2 moles de soluto en n_1 moles de disolvente a T y p constantes, el cambio de entalpía será, evidentemente,

$$\begin{aligned} \Delta H &= n_1 H_1 + n_2 H_2 - (n_1 H_1^\circ + n_2 H_2^\circ) = \dots \\ &\dots = n_1 (H_1 - H_1^\circ) + n_2 (H_2 - H_2^\circ), \end{aligned} \quad (9.2.1)$$

en donde H_i° representa la entalpía molar de la sustancia i pura a T y p . Si se define

$$\Delta H_i \equiv H_i - H_i^\circ, \quad (9.2.2)$$

se puede dar (9.2.1) la forma más simple siguiente:

$$\Delta H = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2. \quad (9.2.3)$$

El cambio entálpico por mol de soluto 2 será

$$\Delta H/n_2 = \Delta H_2 + \Delta H_1(n_1/n_2). \quad (9.2.4)$$

Se define el *calor integral de disolución* de 2 en 1 como el calor desprendido por mol de soluto 2 disuelto. Por lo tanto será igual al valor determinado por (9.2.4) cambiado de signo.

El cociente n_1/n_2 se denomina *dilución* de la disolución y, evidentemente, aumenta al agregar disolvente 1 a la disolución. El calor integral de disolución suele ser una función monótona creciente de la dilución, tal como se aprecia en la figura 9.2.1.

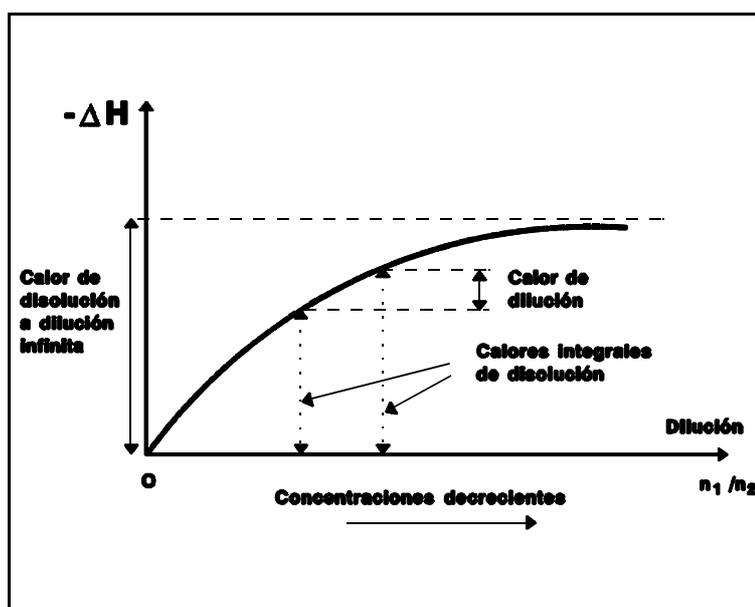
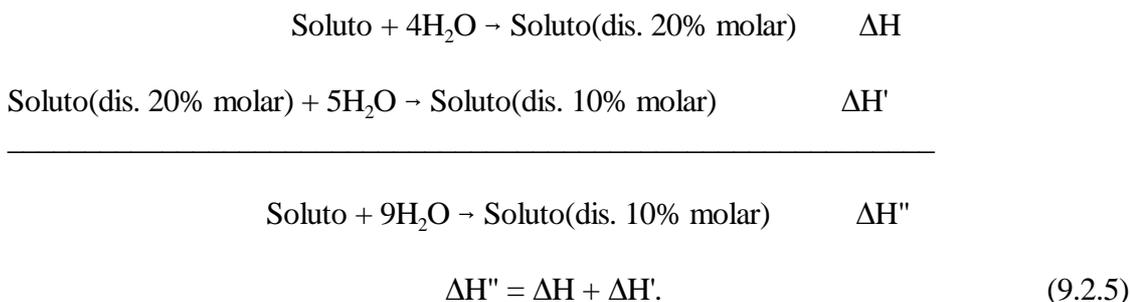


Figura 9.2.1

Cuando la dilución

tiende a infinito, el calor integral de disolución tiende a un valor constante, que se llama *calor integral de disolución a dilución infinita*.

Se maneja también el concepto de *calor de dilución*, que se define como el *calor desprendido al añadir más disolvente a una disolución preexistente de un mol de soluto*. En la figura 9.2.1 se evidencia que el calor de dilución es igual a la diferencia entre los calores integrales de disolución de las disoluciones inicial y final. Un ejemplo contribuirá a ponerlo en claro:



Finalmente, existe otro concepto, de gran utilidad, que es el de *calor diferencial de disolución*. Si se aporta una cantidad elemental dn_i de componente i a una disolución, a temperatura y presión constantes, se produce el siguiente cambio de entalpía:

$$dH_{\text{dis}} = dH - H_i^\circ dn_i, \quad (9.2.6)$$

en donde $H_i^\circ dn_i$ es la entalpía inicial del soluto aportado y dH representa el cambio elemental de la entalpía de la disolución, que verifica

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i = H_i dn_i, \quad (9.2.7)$$

luego

$$dH_{\text{dis}} = (H_i - H_i^\circ) dn_i = \Delta H_i dn_i. \quad (9.2.8)$$

El cambio entálpico por mol de i será

$$\frac{dH_{\text{dis}}}{dn_i} = \Delta H_i, \quad (9.2.9)$$

que es una interesante aplicación de las *entalpías molares parciales*.

El calor diferencial de disolución del componente i se define como el calor desprendido por mol de i aportado, sin alteración apreciable de la composición de la disolución. Su valor será, por tanto, el determinado por (9.2.8) cambiado de signo.

§ 9.3.- Ecuación de Gibbs-Duhem

Vamos a deducir ahora una expresión matemática general, que relaciona los potenciales químicos de toda fase. Consideremos una *función de estado extensiva* cualquiera **Y**, que podrá expresarse en la forma (5.2.1):

$$Y = Y(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots). \quad (9.3.1)$$

Si la diferenciamos, resulta

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_i Y_i dn_i. \quad (9.3.2)$$

Ahora bien, puede obtenerse otra expresión de **dY** por diferenciación de la expresión (5.2.8) del *teorema de Euler*:

$$dY = \sum_i Y_i dn_i + \sum_i n_i dY_i. \quad (9.3.3)$$

Al restar (9.3.3) de (9.3.2), se llega a

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp - \sum_i n_i dY_i = 0, \quad (9.3.4)$$

que recibe el nombre de *ecuación de Gibbs-Duhem* generalizada (en sentido estricto se refiere a la entalpía libre **G**, pero su validez se extiende a cualquier propiedad extensiva de una fase). Esta ecuación introduce una limitación, de carácter exclusivamente matemático, en las posibles variaciones de las funciones molares parciales de una fase. Si, por ejemplo, la temperatura y la presión permanecen constantes, la ecuación (9.3.4), aplicada a la **G** y dividida por la cantidad total de sustancia **n** de la fase, se convierte en

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0, \quad (9.3.5)$$

que establece una interesante conexión entre los potenciales químicos de una fase a **T** y **p** constantes. En el caso de una fase binaria, (9.3.5) se reduciría a

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \quad (9.3.6)$$

que permite determinar un potencial químico en función del otro.

§ 9.4.- Disoluciones ideales

Afirmaremos que una disolución es *ideal* cuando todos sus componentes verifican la

relación (8.4.8) en todo el intervalo de concentraciones posibles:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i . \quad (9.4.1)$$

El estado normal corresponde a cada componente puro a la misma temperatura y presión que la disolución.

De la ecuación (5.2.15) se infiere que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, x_k (\forall k)} = V_i . \quad (9.4.2)$$

La derivación se realiza, en rigor, con todas las n_k constantes, lo que equivale a hacerlo con todas las x_k y la n total constantes. Como μ_i es *intensiva*, no depende de la n total y basta con imponer la constancia de las x_k .

Al derivar (9.4.1) respecto de p y aplicar (9.4.2) resulta

$$V_i = V_i^\circ . \quad (9.4.3)$$

Por otra parte, si aplicamos a (8.3.1) las mismas operaciones que nos llevaron de (8.3.3) a (8.3.7), llegamos a

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right)_{p, x_k (\forall k)} = - \frac{H_i}{T^2} , \quad (9.4.4)$$

análoga a (8.3.7). Volvamos ahora a (9.4.1) y dividámosla por T :

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^\circ}{T} + R \ln x_i . \quad (9.4.5)$$

Si la derivamos parcialmente respecto de T y aplicamos (9.4.4), obtenemos

$$H_i = H_i^\circ . \quad (9.4.6)$$

El cambio de volumen que se produce al formar la disolución a partir de todos los componentes puros a T y p constantes es, si recordamos (5.2.8) y hacemos uso de (9.4.3),

$$\Delta V = \sum_i n_i V_i - \sum_i n_i V_i^\circ = 0 . \quad (9.4.7)$$

Análogamente, el calor absorbido durante la misma operación será, aplicando ahora (9.4.6),

$$\Delta H = \sum_i n_i H_i - \sum_i n_i H_i^\circ = 0 . \quad (9.4.8)$$

Por tanto, *al obtener una disolución ideal, a partir de sus componentes puros a la misma presión y temperatura, no se produce cambio de volumen ni efecto calorífico alguno.*

El cálculo de ΔG es inmediato por aplicación directa de (9.4.1):

$$\Delta G = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^\circ = RT \sum_i n_i \ln x_i. \quad (9.4.9)$$

Este resultado es siempre negativo, luego la formación de la disolución a partir de sus componentes puros *es espontánea* a T y p constantes ($\Delta G < 0$). Conviene reparar en que ΔG no depende de la naturaleza de los componentes, sino sólo de sus concentraciones. Esto es característico de las disoluciones ideales.

Para determinar ΔS empezaremos por obtener una expresión de S_i con la ayuda de (5.2.14) y (9.4.1):

$$\begin{aligned} S_i &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, x_k (\forall k)} = \dots \\ \dots &= -\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}\right)_p - R \ln x_i = S_i^\circ - R \ln x_i. \end{aligned} \quad (9.4.10)$$

Llegamos finalmente a

$$\Delta S = \sum_i n_i S_i - \sum_i n_i S_i^\circ = -R \sum_i n_i \ln x_i, \quad (9.4.11)$$

que indica que $\Delta S > 0$, como era de esperar por el aumento de desorden.

Las expresiones (9.4.8) y (9.4.11) constituyen sendas generalizaciones de (7.3.1) y (7.3.2).

Por último vamos a demostrar una interesante propiedad de las disoluciones ideales: *Si $c-1$ de los c componentes de una disolución tienen comportamiento ideal, el componente restante también lo ha de tener.* Este hecho es una consecuencia de la *ecuación de Gibbs-Duhem*, como vamos a demostrar a continuación. Empezaremos por diferenciar a T y p constantes la fórmula (9.4.1), satisfecha por $c-1$ componentes:

$$d\mu_i = \frac{RT}{x_i} dx_i \quad (\forall i \neq c) \quad (9.4.12)$$

y, al sustituir en (9.3.5), resulta

$$(9.4.13)$$

pero las x_i verifican
y, al diferenciar,

$$\sum_{i=1}^{i=c} dx_i = 0 , \quad (9.4.15)$$

$$\sum_{i=1}^{i=c} x_i = 1 \quad (9.4.14)$$

o también

$$\sum_{i=1}^{i=c-1} dx_i = -dx_c \quad (9.4.16)$$

y, al aplicar este resultado en (9.4.13), obtenemos

$$-RTdx_c + x_c d\mu_c = 0 , \quad (9.4.17)$$

de donde

$$d\mu_c = \frac{RT}{x_c} dx_c , \quad (9.4.18)$$

que tiene la forma (9.4.12), luego el componente **c** también tiene comportamiento ideal.

§ 9.5.- Ley de Raoult

Investiguemos la fugacidad de un componente genérico **i** en la fase vapor en equilibrio con una disolución ideal. De acuerdo con (8.4.5),

$$\mu_i^g = \mu_i^{g0} + RT \ln(f_i^g/f_i^{g0}) . \quad (9.5.1)$$

Para simplificar los cálculos que siguen, tomaremos como estado normal el del vapor del componente **i** en equilibrio con dicho componente puro en estado líquido a la temperatura **T**.

En equilibrio, en general, se satisfará el *teorema de Gibbs* (5.4.18):

$$\mu_i = \mu_i^g \quad (9.5.2)$$

y para el componente **i** puro, en equilibrio con su vapor a la misma temperatura **T**, se verificará, haciendo $x_i = 1$ en (9.4.1) y aplicando (9.5.1),

$$\mu_i^o = \mu_i^{g0} . \quad (9.5.3)$$

Si entonces restamos (9.5.1) de (9.4.1) y tenemos en cuenta (9.5.2) y (9.5.3), resulta

$$x_i = f_i^g / f_i^{g^0} \quad (9.5.4)$$

y finalmente

$$f_i^g = f_i^{g^0} x_i, \quad (9.5.5)$$

expresión general de la *ley de Raoult*, que establece la *proporcionalidad entre la fugacidad del componente en la fase vapor y su fracción molar en una disolución en equilibrio con dicho vapor*.

Es frecuente que, en las condiciones en que se verifica la ley de Raoult, la fase gaseosa tenga también un comportamiento ideal. Entonces las fugacidades se hacen iguales a las presiones parciales y (9.5.5.) se convierte en

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (9.5.6)$$

en donde no es preciso añadir el superíndice **g**, dado que las presiones parciales se refieren siempre a la fase gaseosa. Conviene observar que p_i^0 no es otra cosa que *la presión de vapor del componente i puro a la temperatura del sistema*.

La *ley de Raoult* permite establecer muy fácilmente relaciones entre las composiciones de las fases en equilibrio. Como ejemplo, vamos a aplicarla al estudio gráfico de un *sistema binario ideal* (figura 9.5.1). Las presiones parciales de los componentes 1 y 2 en la fase vapor vendrán determinadas, respectivamente, por las rectas **O'B** y **OB'**. Por adición resulta la recta **BB'** para la presión total **p** de la fase vapor en equilibrio con el líquido. La composición de la fase vapor se determina fácilmente con la ayuda de (9.5.6):

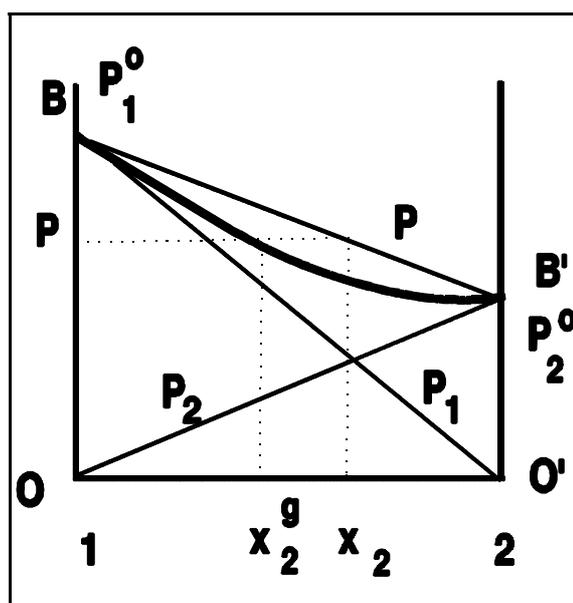


Figura 9.5.1

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_1^0 x_1 = p_1^0 (1-x_2) \\ p_2 &= p_2^0 x_2 \end{aligned} \right\} \quad (9.5.7)$$

en donde hemos tomado x_2 como variable independiente. De aquí se deduce que

$$x_2^g = \frac{p_2}{p_1 + p_2} = \frac{p_2^o x_2}{p_1^o + (p_2^o - p_1^o)x_2}, \quad (9.5.8)$$

resultado que da la respuesta al problema planteado.

Para facilitar su interpretación, expresaremos el denominador de (9.5.8) en función de x_1 :

$$x_2^g = \frac{p_2^o x_2}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1}. \quad (9.5.9)$$

La fórmula (9.5.9) indica que si $p_2^o \left\{ \begin{array}{l} < \\ > \end{array} \right\} p_1^o$, es $x_2^g \left\{ \begin{array}{l} < \\ > \end{array} \right\} x_2$. Esto significa que *la fase vapor es más rica que el líquido en el componente más volátil*. En la figura 9.5.1, por ejemplo, como $p_1^o > p_2^o$, la composición de la fase vapor viene representada por una línea situada a la izquierda de la recta **BB'**. Conviene observar que la figura 9.5.1 es realmente un *diagrama composición-presión*, del tipo general dibujado en la figura 7.1.3.

§ 9.6.- Disoluciones diluídas. Ley de Henry

Se comprueba experimentalmente que, *cuando la concentración de un soluto tiende a cero, su comportamiento se hace ideal*. En otras palabras, cuando la concentración de un soluto es suficientemente pequeña, su comportamiento se aproxima tanto como se quiera al ideal. Conviene tener presente que el soluto puro puede incluso presentarse en un estado de agregación diferente que la disolución. En el caso que vamos a estudiar, por el contrario, el disolvente se encuentra en gran exceso y la disolución tendrá el mismo estado de agregación que el disolvente puro, que en lo que sigue será el *líquido*.

Consideremos un soluto genérico **i**, para el que tomamos, tal como se vió en el § 8.5 d), el *estado normal referido a dilución infinita*. Entonces, cuando $x_i \ll 1$, se verificará muy aproximadamente

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i \quad (x_i \ll 1). \quad (9.6.1)$$

En cuanto a la fase gaseosa, como usualmente podrá suponersele comportamiento ideal,

$$\mu_i^g = \mu_i^{g^o} + RT \ln(p_i/p^o), \quad (9.6.2)$$

en donde p^o es la presión normal, que en este caso será por lo general **1 bar** (ó **1 atm**). Ahora μ_i^o no es igual a $\mu_i^{g^o}$, como ocurría con la ley de Raoult, porque el soluto **i** sólo se comporta idealmente cuando $x_i \ll 1$ y (9.6.1) es válida exclusivamente en un intervalo restringido y lejano de $x_i = 1$ (soluto puro). Recordaremos que es posible que dicho soluto en estado puro ni tan siquiera se encuentre en estado líquido a la temperatura y presión del sistema.

En equilibrio, ha de verificarse (9.5.2), luego, al igualar (9.6.1) y (9.6.2) y despejar p_i , resulta

$$p_i = p^o e^{\frac{\mu_i^o - \mu_i^{go}}{RT}} x_i, \quad (9.6.3)$$

que es la expresión de la *ley de Henry*: *La presión parcial del soluto en la fase gaseosa es proporcional a su fracción molar en el líquido en equilibrio con ella*. Hay que tener muy presente que ahora la constante de proporcionalidad no es igual al valor que tendría dicha presión en equilibrio con soluto puro.

Si el componente **i** hubiera tenido comportamiento ideal en todo el intervalo **(0,1)** de x_i , μ_i^{go} habría sido el potencial químico de dicha sustancia pura en estado gaseoso a la presión normal p^o . Si, como en el caso anterior, se tomara como estado normal de **i** en estado gaseoso el de equilibrio con la misma sustancia pura en estado líquido, p^o sería la presión de vapor de **i** líquido puro, se verificaría (9.5.3) y anularía el exponente de (9.6.3), con lo que recaeríamos en la *ley de Raoult*.

La ecuación (9.6.3) puede ser considerada también como una expresión de la *solubilidad de gases en líquidos*, ya que determina la presión parcial de un gas con una disolución que lo contenga: *La fracción molar de un gas disuelto en un líquido es proporcional a su presión parcial, siempre que permanezca constante la temperatura*.

§ 9.7.- Propiedades coligativas de las disoluciones

Reciben el nombre de *propiedades coligativas* aquéllas que, *cuando el comportamiento es ideal*, sólo dependen de la *cantidad relativa de moléculas de disolvente* y de las características físico-químicas de éste, pero no de las de los solutos.

Consideremos una *disolución líquida binaria ideal* de un soluto **2** en un disolvente **1**. Si las fuerzas que actúan entre las moléculas del disolvente **1** son iguales que las que actúan entre éste y el soluto **2**, la agregación de soluto no alterará la tendencia al escape de cada molécula de disolvente. Lo único que ocurre es que algunas moléculas de disolvente han sido sustituidas por moléculas de soluto y esto hace disminuir la tendencia global al escape del disolvente **1** en proporción al número de moléculas sustituidas, esto es a la fracción molar x_2 del soluto. Un cálculo sencillo lo confirma. Como el disolvente sigue la *ley de Raoult* (9.5.6), de dicha expresión se deduce que

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = x_2, \quad (9.7.1)$$

resultado que pone de manifiesto que el *descenso relativo de la presión de vapor del disolvente es igual a la fracción molar del soluto*. Este actúa sólo por la cantidad relativa de sus moléculas

presentes en la disolución y no por ninguna peculiaridad propia de él. Si se le sustituye por otro, pero con la misma fracción molar x_2 , el descenso de la presión de vapor del disolvente será exactamente el mismo. A consecuencia de esto, *el punto de ebullición del disolvente puro experimentará una elevación al añadirle un soluto no volátil*, que no pasa a la fase gaseosa.

En general, pueden darse tres casos de equilibrio de una *disolución líquida binaria* con otra fase formada por *disolvente puro*:

a) Disolución en equilibrio con una fase vapor formada por disolvente puro (el soluto no es volátil).

b) Disolución en equilibrio con una fase sólida formada por disolvente puro (el soluto no cristaliza).

c) Disolución en equilibrio con otra fase líquida formada por disolvente puro, porque se ha interpuesto entre ambas una membrana semipermeable, que sólo deja pasar al disolvente (equilibrio osmótico).

A continuación vamos a estudiar estos tres casos.

§ 9.8.- Ebullición y congelación

Consideraremos una *disolución líquida binaria ideal* (fase α) de un soluto **2** en un disolvente **1**, en equilibrio con otra fase β , *gaseosa o sólida*, formada por *sólo el disolvente 1*. Se trata de hallar la *temperatura de equilibrio* entre dichas fases a la presión normal p^0 . La condición de equilibrio para el disolvente **1**, que es el único componente que se encuentra en las dos fases, será

$$\mu_1^\beta = \mu_1^\alpha = \mu_1^{\text{oo}} + RT \ln x_1, \quad (9.8.1)$$

en donde escribimos x_1 sin superíndice por referirse siempre a la fase α , que es la única disolución del sistema. Como éste se encuentra a la *presión normal* p^0 y la fase β es **1 puro**, se verifica

$$\mu_1^\beta = \mu_1^{\beta 0} \quad (9.8.2)$$

y (9.8.1) se convierte en

$$\mu_1^{\beta 0} = \mu_1^{\text{oo}} + RT \ln x_1, \quad (9.8.3)$$

que establece una relación de dependencia entre x_1 y la temperatura de equilibrio T . Esto es consecuencia de la *regla de las fases*, ya que el sistema es bivariante y, como se ha fijado la presión, sólo queda *una variable independiente*.

Si dividimos (9.8.3) por T y derivamos respecto de T , que se toma como única variable independiente, al aplicar (9.4.4) llegamos a

$$-\frac{H_1^{\beta o}}{T^2} = -\frac{H_1^{\alpha o}}{T^2} + R \frac{d \ln x_1}{dT} \quad (p=p^o), \quad (9.8.4)$$

o también

$$H_1^{\beta o} - H_1^{\alpha o} = -RT^2 \frac{d \ln x_1}{dT} \quad (p=p^o), \quad (9.8.5)$$

pero

$$H_1^{\beta o} - H_1^{\alpha o} = \lambda_{\alpha-\beta}, \quad (9.8.6)$$

que es el *calor de transformación molar* de α en β , luego (9.8.5) se convierte en

$$-d \ln x_1 = \frac{\lambda_{\alpha-\beta}}{RT^2} dT, \quad (9.8.7)$$

ecuación diferencial que determina la dependencia buscada. Para integrarla, supondremos $\lambda_{\alpha-\beta}$ constante en el intervalo (T_o, T) entre las temperaturas de transformación de $\mathbf{1}$ puro y de la disolución, que suelen estar próximas porque la disolución acostumbra a ser muy diluída. Con esa hipótesis, integramos en dicho intervalo:

$$-\int_1^{x_1} d \ln x_1 = \frac{\lambda_{\alpha-\beta}}{R} \int_{T_o}^T \frac{dT}{T^2} \quad (9.8.8)$$

y, al operar,

$$-\ln x_1 = \frac{\lambda_{\alpha-\beta}}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\lambda_{\alpha-\beta}}{R} \frac{T - T_o}{T_o T}. \quad (9.8.9)$$

Esta fórmula resuelve el problema planteado, pero es posible darle una forma aproximada más simple, plenamente satisfactoria para disoluciones diluídas, en las que $x_2 \ll 1$. En tal caso, si desarrollamos en serie,

$$-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) = \frac{x_2}{1} + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \dots \quad (9.8.10)$$

y, dado que x_2 es pequeña, podemos retener simplemente el primer término del desarrollo. Como, por otra parte T será poco diferente de T_o , será $T_o T \approx T_o^2$ y, al introducir estas aproximaciones en (9.8.9), obtenemos

$$\Delta T = T - T_o = \frac{RT_o^2}{\lambda_{\alpha-\beta}} x_2, \quad (9.8.11)$$

que establece una relación de proporcionalidad entre ΔT y x_2 . En ella se pone de manifiesto que, para un mismo valor de x_2 , ΔT no depende de la naturaleza química del soluto **2** y será tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura de transformación T_o y menor el calor de transformación $\lambda_{\alpha-\beta}$.

Aunque en lo sucesivo nos referiremos habitualmente a la fórmula (9.8.11), es posible darle una forma más cómoda para las aplicaciones experimentales. Como la disolución es diluída, se verifica

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{w_1/M_1}, \quad (9.8.12)$$

en donde w_1 representa la masa de **1** existente en la disolución y M_1 su masa molar. Si sustituimos en (9.8.11) y representamos por $l_{\alpha-\beta}$ el *calor de transformación por unidad de masa* y por m_2 la *molalidad* o concentración molal de **2**, esto es el número de moles de **2** por unidad de masa del disolvente **1**, resulta

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{l_{\alpha-\beta}} m_2. \quad (9.8.13)$$

En el caso de un equilibrio *líquido-vapor*, T_o es la *temperatura de ebullición normal* de **1** puro y $\lambda_{\alpha-\beta}$ y $l_{\alpha-\beta}$ son sus *calores de vaporización* por mol o unidad de masa. El coeficiente de m_2 en (9.8.13) se denomina *constante ebullioscópica* de **1**.

Cuando se trata de un equilibrio *líquido-sólido*, T_o es la *temperatura de fusión o de congelación normal* de **1** puro y $\lambda_{\alpha-\beta}$ y $l_{\alpha-\beta}$ representan el calor de congelación o solidificación, que es igual al de fusión cambiado de signo. Por ello, en este caso las ecuaciones (9.8.11) y (9.8.13) determinan un *descenso de la temperatura de congelación*. El coeficiente de m_2 en (9.8.13) se llama ahora *constante crioscópica* de **1**. También puede hacerse uso de

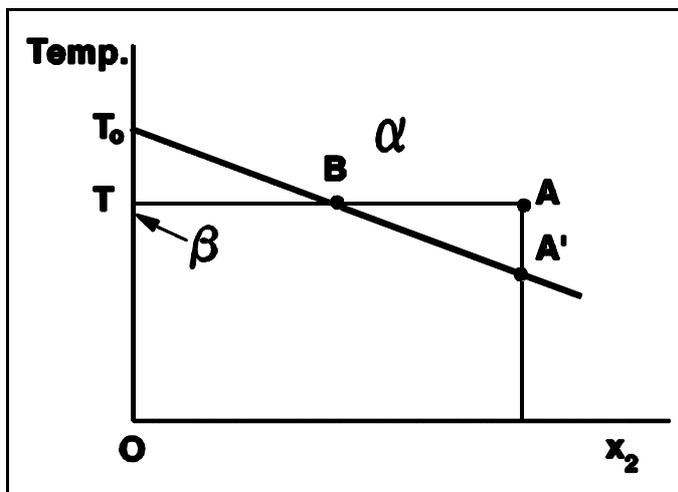


Figura 9.8.1

estos resultados para los cálculos de *solubilidad*. Sobre el diagrama composición-temperatura de la figura 9.8.1, la expresión (9.8.11) viene representada por una recta descendente. El punto **A** denota una disolución α , de fracción molar x_2 a una temperatura **T**, inferior a la de congelación T_0 de **1** puro. El punto de congelación de dicha disolución correspondería al punto **A'**. Si vamos agregando **1**, la concentración de **2** va disminuyendo y el punto **A** se desplaza horizontalmente hacia la izquierda. Cuando llega a la posición **B**, alcanza su temperatura de congelación y se inicia la formación de cristales de **1** (fase β , sobre el eje de ordenadas). También puede afirmarse que la disolución α *se ha saturado* de **1**, que precipita en forma de cristales β . Conviene advertir que la figura 9.8.1 corresponde a la parte izquierda del diagrama de la figura 7.7.1, de insolubilidad total en estado sólido, teniendo presente que ahora la fase α representa al líquido y la β al sólido **1** puro.

El estudio de estos fenómenos ayuda a comprender las propiedades de las disoluciones y además proporciona el fundamento de técnicas experimentales utilizables, por ejemplo, para la *determinación de pesos moleculares*. En efecto, si se mide ΔT sobre una muestra preparada con masas conocidas de soluto y disolvente, las ecuaciones (9.8.11) o (9.8.13) permiten calcular inmediatamente el número de moles de soluto y resolver el problema. Tienen también aplicación en disoluciones reales, para determinar *desviaciones del comportamiento ideal* y, por ejemplo, *coeficientes de actividad*.

En el descenso crioscópico se basa el empleo práctico de solutos adecuados en los *líquidos anticongelantes* para el circuito de refrigeración de los motores y así evitar averías muy graves por congelación en tiempo frío. Otra aplicación interesante la constituyen las *mezclas frigoríficas*. Preparemos, por ejemplo, un sistema agua-hielo en equilibrio a 0°C y **1 atm**. Si le agregamos un soluto insoluble en el hielo, tal como sal común, en el diagrama de la figura 9.8.1 se aprecia que se produce un desplazamiento del equilibrio hacia un punto tal como el **B**, a una temperatura inferior a la inicial.

§ 9.9.- Equilibrio osmótico

Vamos a estudiar ahora un sistema binario representado esquemáticamente en la figura 9.9.1. Está formado por dos fases líquidas α y β , en equilibrio a una misma temperatura **T**, separadas por una membrana semipermeable rígida, que sólo permite el paso del componente **1**. La fase α es una disolución ideal de un soluto **2** en disolvente **1**

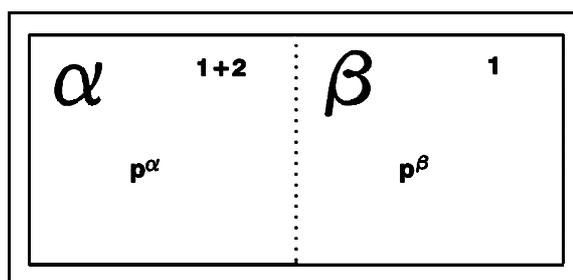


Figura 9.9.1

y la fase β está formada por disolvente **1** puro. Como existe una membrana de separación, las presiones respectivas p^α y p^β no tendrán que ser iguales, tal como se advirtió en el § 5.4, al estudiar las condiciones de equilibrio en sistemas heterogéneos.

Es evidente que, en equilibrio, sólo será aplicable el *teorema de Gibbs* al componente **1**, que es el único que puede pasar libremente de una a otra fase:

$$\mu_1^\alpha(T, p^\alpha, x_1) = \mu_1^\beta(T, p^\beta) . \quad (9.9.1)$$

Como en el § 9.8, las fracciones molares no precisan superíndice, porque se han de referir forzosamente siempre a la fase α .

En primer lugar, vamos a expresar $\mu_1^\alpha(T, p^\alpha, x_1)$ en función de $\mu_1^\alpha(T, p^\beta, x_1)$ y sustituir en (9.9.1). Por aplicación de (9.4.2) podemos escribir

$$\left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial p^\alpha}\right)_{T, x_1} = V_1^\alpha \quad (9.9.2)$$

y, al integrar a temperatura y composición constantes entre p^β y p^α ,

$$\mu_1^\alpha(T, p^\alpha, x_1) = \mu_1^\alpha(T, p^\beta, x_1) + \int_{p^\beta}^{p^\alpha} V_1^\alpha dp \quad (9.9.3)$$

de donde, al sustituir en (9.9.1), resulta

$$\mu_1^\beta(T, p^\beta) = \mu_1^\alpha(T, p^\beta, x_1) + \int_{p^\beta}^{p^\alpha} V_1^\alpha dp . \quad (9.9.4)$$

Como la disolución es ideal, se verifica

$$\mu_1^\alpha(T, p^\beta, x_1) = \mu_1^\alpha(T, p^\beta, 1) + RT \ln x_1 , \quad (9.9.5)$$

pero $\mu_1^\alpha(T, p^\beta, 1)$ es precisamente $\mu_1^\beta(T, p^\beta)$, luego podemos reducir (9.9.4) a

$$-RT \ln x_1 = \int_{p^\beta}^{p^\alpha} V_1^\alpha dp . \quad (9.9.6)$$

Dado que la disolución α suele estar muy diluída, puede sustituirse $\ln x_1$ por el primer término del desarrollo en serie de (9.8.10). Además, por la misma razón, V_1^α es muy aproximadamente igual al volumen molar V_1 del disolvente puro, que podemos suponer independiente de la presión, debido a la poca compresibilidad de los líquidos. Con estas aproximaciones, (9.9.6) toma la forma

$$RT x_2 = (p^\alpha - p^\beta) V_1 = \Pi V_1 , \quad (9.9.7)$$

en donde $\Pi \equiv p^\alpha - p^\beta$ es la llamada *presión osmótica* de la disolución α . Esta es la sobrepresión que tiene que establecerse en la disolución α para que el potencial químico μ_1^α del disolvente sea igual al μ_1^β del mismo puro (fase β).

La ecuación (9.9.7) desempeña en el equilibrio osmótico un papel análogo al de la (9.8.11) en los anteriores. Podemos, por tanto, manipularla de una forma parecida y, gracias a (9.8.12), darle la forma aproximada siguiente:

$$\Pi V_1 n_1 = n_2 RT . \quad (9.9.8)$$

Como $V_1 n_1$ es el volumen que ocuparía el disolvente **1** puro, el cociente $n_2/(V_1 n_1)$ representa la llamada *concentración molal en volumen* m'_2 del soluto **2** en la disolución α . De este modo (9.9.8) se convierte en

$$\Pi = RT m'_2 , \quad (9.9.9)$$

que es la *ecuación de Frazer y Morse*. Dado que $V_1 n_1$ es también muy aproximadamente igual al volumen V de la disolución α , podemos dar a (9.9.8) esta otra forma:

$$\Pi V = RT n_2 , \quad (9.9.10)$$

que expresa la *ley de van't Hoff* y es algo menos aproximada que (9.9.9). Es curiosa la analogía formal de esta ley con la ecuación de estado del gas ideal y viene a poner de manifiesto, una vez más, la similitud existente entre algunas propiedades de los gases ideales y las disoluciones ideales.

Si se aplica a la disolución α una sobrepresión mayor que la osmótica Π , se rompe el equilibrio y se produce un flujo de disolvente **1** desde dicha fase hacia la β . En este fenómeno se basa la *ósmosis inversa*, que es un procedimiento muy utilizado para la *desalación* o potabilización de aguas marinas o salobres.

§ 9.10.- Desviaciones del comportamiento ideal

No son frecuentes las disoluciones ideales en todo el dominio de composiciones posibles. Las razones principales a que se debe este hecho son dos:

- Las fuerzas intermoleculares **1-1**, **1-2** y **2-2** son sensiblemente diferentes.
- Pueden producirse asociaciones o disociaciones moleculares, o formarse compuestos químicos.

Las desviaciones del comportamiento ideal pueden seguirse fácilmente mediante mediciones de presión de la fase vapor. Si el comportamiento fuera ideal, se obtendrían resultados semejantes a los dibujados en el figura 9.5.1 y las presiones parciales seguirían la *ley de Raoult* y la total resultante obedecería a una ley lineal.

Las desviaciones se clasifican en *positivas* o *negativas*, según que las presiones parciales medidas sean mayores o menores que las predichas por la *ley de Raoult*. Las positivas son muy frecuentes y se deben principalmente a diferencias específicas entre soluto y disolvente, las cuales

se traducen en mayores tendencias al escape en disolución que en cada componente puro, como una tendencia incipiente a la inmiscibilidad. En la figura 9.10.1 se representa una situación de este tipo. Hay que tener presente que, siempre que algún componente esté suficientemente diluído, su comportamiento será prácticamente ideal y obedecerá a la *ley de Henry*. Esto se aprecia, por ejemplo, en la curva de presión parcial del soluto **2**, que se aproxima a una recta **OM** en el intervalo **OA** de x_2 . Análogamente, en un cierto intervalo **O'B** el disolvente seguirá también esa ley y la curva correspondiente se aproximará a otra recta **O'M'**. De acuerdo con el teorema demostrado en el § 9.4, como el sistema es binario, si un componente tiene comportamiento ideal, el otro también habrá de tenerlo. Así, en el intervalo **OA**, el disolvente **1** obedecerá a la *ley de Raoult* y su curva de presiones parciales se aproximará a la recta **NO'** y en el **O'B** lo hará la del soluto **2** a la **N'O**. A esto se debe la forma peculiar de las curvas de presiones, siempre con un punto de inflexión intermedio.

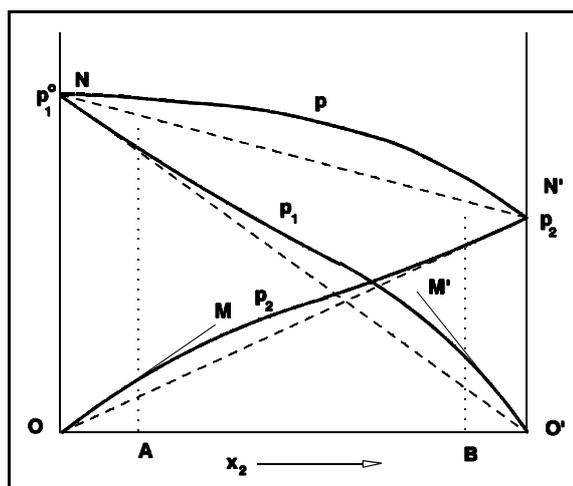


Figura 9.10.1

La presión total **p** de la fase vapor se obtiene simplemente por adición de **p₁** y **p₂**. Si las desviaciones fueran grandes o las presiones de vapor de **1** y **2** puros fueran muy parecidas, la curva de presión total podría presentar un máximo. Se denomina *aceótropo* al sistema que tiene la composición de dicho máximo y estudiaremos su comportamiento en el § 9.11.

Las desviaciones negativas se producen cuando las fuerzas **1-2** actuantes entre las moléculas de ambos componentes son más intensas que las **1-1** o **2-2**, sobre todo si se producen asociaciones moleculares o hay tendencia a la formación de un compuesto. Los diagramas que resultan son como el de la figura 9.10.1, pero con las curvas por debajo de las rectas de trazos, que corresponderían al comportamiento ideal.

§ 9.11.- Diagramas de equilibrio. Sistemas líquido-vapor con miscibilidad total

En el capítulo 7 se abordó el estudio gráfico de los equilibrios binarios con la ayuda de las curvas de entalpía libre. Vamos ahora a estudiar los diagramas de equilibrio incorporando las nuevas herramientas desarrolladas en este capítulo. Comenzaremos analizando los sistemas en los que coexisten fases en estado líquido y en estado vapor. De entrada, supondremos comportamiento ideal en la fase vapor, que será siempre única ya que todos los componentes en fase vapor se mezclan homogéneamente en cualquier proporción. En la fase líquida puede aparecer miscibilidad total, parcial o nula. Veamos, en primer lugar, el caso de sistemas líquido-vapor con miscibilidad total.

Un diagrama composición-presión del tipo representado en la figura 9.10.1 se puede completar con un diagrama similar al de la figura 9.5.1, que proporciona la composición de la fase vapor en equilibrio con la disolución. Como

$$x_1^g = p_i/p, \quad (9.11.1)$$

mediante las curvas de presiones parciales y presión total de la figura 9.10.1 se pueden determinar inmediatamente las composiciones de la fase vapor.

Siguiendo este procedimiento, en la figura 9.11.1 se ha representado un diagrama composición-presión análogo al de la figura 9.10.1, completado con la línea de composición del vapor. Si tomamos un sistema de la composición global x_2 , a la temperatura T del diagrama y a una presión p mayor que la presión del vapor total correspondiente a x_2 , el sistema se encontrará totalmente en estado líquido y su estado vendrá representado por el punto $A(x_2, p)$. En la parte superior del diagrama es estable, por tanto, la fase líquida. Al disminuir la presión, se llega al punto B , en el que se iguala la presión externa a la presión de vapor y se inicia la ebullición. El estado del primer vapor que se desprende está representado por el punto B'' . Si se sigue bajando la presión, se llegará a estados similares al C , en el que existe una fase líquida C' en equilibrio con otra gaseosa C'' .

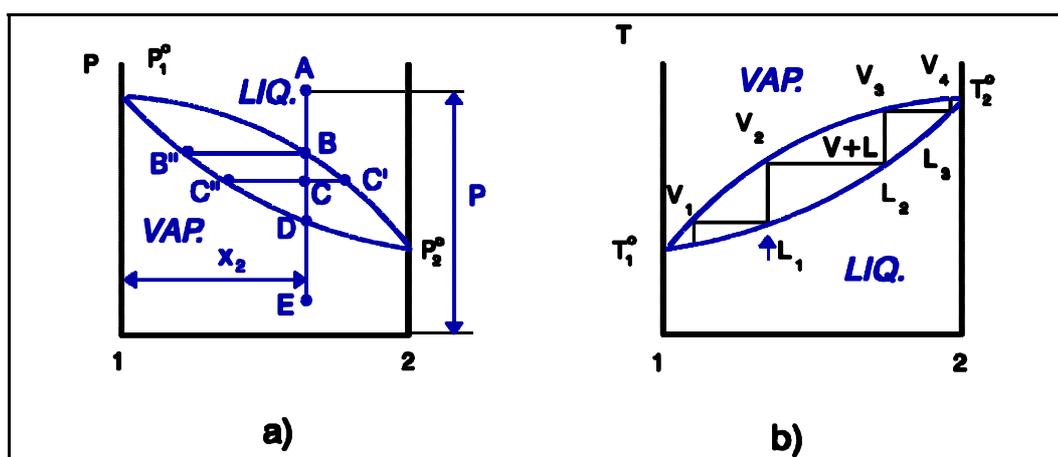


Figura 9.11.1

Podemos conocer la cantidad de materia de cada fase a cualquier presión sin más que aplicar la *regla de la palanca*, de forma que (7.1.3) nos proporcionará la relación de los números de moles en fase vapor y en fase líquida.

Al seguir reduciendo la presión, se mantendrá esta coexistencia de dos fases mientras el punto representativo del sistema quede entre las líneas del líquido y del vapor, es decir, entre estas dos líneas son estables mezclas de líquido y vapor. El límite de esta zona está en el punto D , situado justo sobre la línea de vapor y que corresponde al último equilibrio entre líquido y vapor. Para presiones todavía inferiores (punto E) el sistema estará formado sólo por una fase gaseosa.

En la práctica son más útiles los diagramas composición-temperatura que los de

composición-presión, dado que un gran número de operaciones de ingeniería química, como por ejemplo las destilaciones, se suelen hacer a presión constante y temperatura variable. Como vimos en 7.1, el diagrama tridimensional 7.1.1, que representa los estados de equilibrio de nuestro sistema, lo tendremos que cortar ahora por planos $p = \text{cte}$ en vez de $T = \text{cte}$. Al diagrama de la figura 9.11.1 a) le corresponderá el de 9.11.1 b); el componente **1**, que es el que tiene una presión de vapor p_1^0 más elevada, tendrá el punto de ebullición T_1^0 más bajo. A temperaturas altas es estable la fase vapor y a temperaturas bajas la fase líquida. Puede decirse que, a grandes rasgos, el diagrama *se invierte*.

Hemos llegado a este diagrama aplicando la *ley de Raoult*, pero igual podríamos haberlo hecho mediante las curvas de entalpía libre, tal como se representa en la figura 7.5.1. Conviene fijarse en que el diagrama 7.5.1 e) inferior, referido al equilibrio entre sólido y líquido, es enteramente análogo al 9.11.1 b) entre líquido y vapor.

Mediante el diagrama 9.11.1 b) se puede seguir fácilmente un proceso de *destilación fraccionada*. Tomemos un líquido L_1 y evaporémoslo; se obtiene un vapor V_2 que, al iniciar su condensación, está en equilibrio con un líquido L_2 mucho más rico en **2** que L_1 . Repitiendo el proceso con L_2 , se van obteniendo sucesivamente *fracciones* L_3, L_4, \dots cada vez más ricas en **2**. Por el contrario, el primer vapor V_1 que se desprende al calentar L_1 es más rico en **1** que L_1 . Si se condensa V_1 y se repite la operación, se van obteniendo fracciones enriquecidas en **1**. Por este procedimiento podemos obtener fracciones tan próximas como queramos a **1** o **2** puros.

Tienen especial interés los diagramas en los que aparece un máximo o un mínimo. Como se adelantaba en el §9.10, cuando las desviaciones del comportamiento ideal del sistema binario son grandes o cuando las presiones de vapor (y las temperaturas de ebullición) de **1** y **2** puros son muy parecidas en el diagrama composición-presión aparecerá un

punto singular: si las desviaciones son positivas aparece un máximo y si son negativas, un mínimo. Cuando el diagrama composición-presión tiene un mínimo, el diagrama composición-temperatura presentará un máximo, como se representa en la figura 9.11.2 a). Conviene comprobar que este diagrama líquido-vapor es enteramente análogo al de la figura 7.5.2 c), que estaba referido a equilibrios entre fases sólidas y líquidas.

Si calentamos un líquido que tenga precisamente la composición de **M**, cuando llegue a

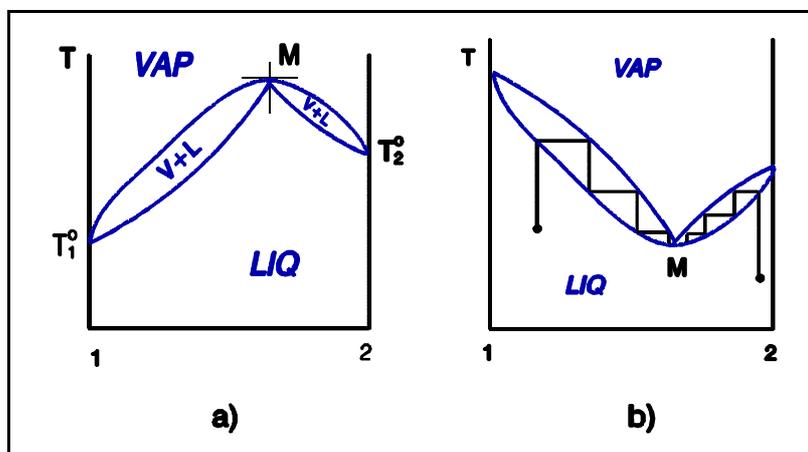


Figura 9.11.2

hervir desprenderá un vapor de la misma composición y la ebullición tendrá lugar a temperatura constante hasta agotar el líquido, como si se tratase de un cuerpo puro. Este líquido se denomina *mezcla azeotrópica* y el fenómeno se llama *azeotropía*. En este diagrama, o en el representado en la figura 9.11.2 b), correspondiente a un mínimo, se ve claramente que, por destilación fraccionada sólo es posible obtener uno de los componentes (1 o 2) y mezcla azeotrópica M, según la composición del sistema (a la izquierda o a la derecha de M).

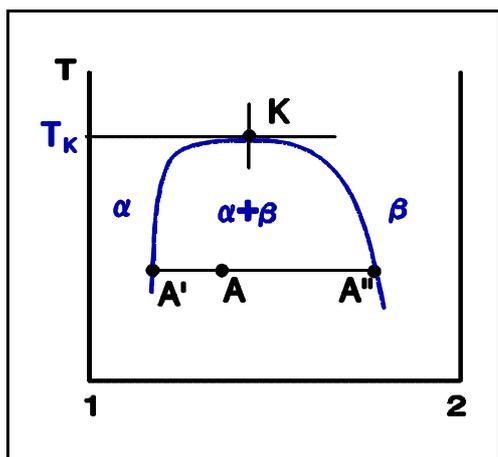


Figura 9.12.1

§ 9.12.- Miscibilidad parcial. Sistemas líquido-líquido

Como ya vimos en el § 9.10, las desviaciones positivas de la *ley de Raoult* se manifiestan en una tendencia a la inmiscibilidad en la disolución. Es muy frecuente que el alcance de dicha tendencia se modifique con la temperatura, lo que podemos estudiar en un diagrama como el de la figura 9.12.1, que ya se había presentado en la figura 7.9.2 c). A baja temperatura, la miscibilidad es también baja y el sistema se presenta en forma de dos fases líquidas α y β respectivamente ricas en 1 y en 2.

Al calentar, va aumentando la miscibilidad y, si antes no se produce la ebullición, se llega a una temperatura T_k a la cual se hacen idénticas las dos fases α y β y el sistema se convierte en homogéneo. T_k se denomina *temperatura de codisolución o temperatura crítica de disolución*. Por encima de ella la miscibilidad es total. Por debajo de ella, el sistema consta de dos fases. A cualquier temperatura, la relación entre los números de moles de cada una de las fases se halla en la forma habitual, aplicando la regla de la palanca. Las composiciones de ambas se leen directamente en el eje de abscisas.

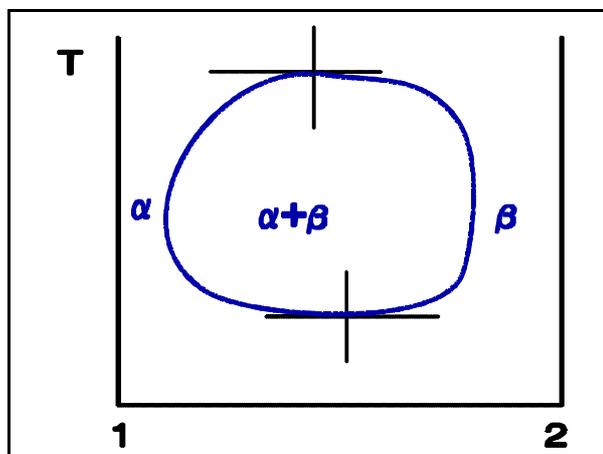


Figura 9.12.2

A veces, al bajar la temperatura suficientemente, vuelve a aumentar la miscibilidad. Esta suele ser la manifestación de la tendencia a formar un compuesto. Si se continúa disminuyendo la temperatura, puede aparecer un punto crítico inferior: en tal caso es frecuente que haya también otro superior y el diagrama tendrá el aspecto representado en la figura 9.12.2.

§ 9.13.- Equilibrios líquido-vapor con miscibilidad parcial

Sucede muchas veces que un sistema de dos líquidos inicia la ebullición antes de llegar a la temperatura T_k de codisolución. Entonces el diagrama *se rompe* a la temperatura de ebullición y se obtiene un nuevo diagrama del tipo dibujado en la figura 9.13.1.

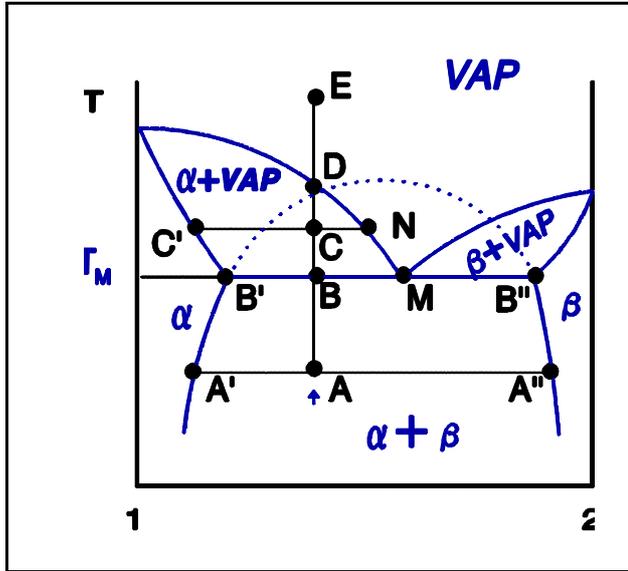


Figura 9.13.1

A temperatura baja, al estado representado por **A** le corresponderán dos fases α y β , representadas por **A'** y **A''**. Al llegar a T_M , los estados de las fases α y β estarán representados por **B'** y **B''** y además *aparece una fase vapor M*. Como hay tres fases y el sistema es binario, habrá sólo una libertad, pero tenemos fijada de antemano la presión, luego el sistema ha de permanecer invariante hasta que, al proseguir la ebullición, se agote totalmente la fase β . Llegado este momento, queda una fase líquida α (punto **B'**) en equilibrio con un vapor **M**. A partir de él, el sistema evoluciona de una forma análoga a la figura 9.11.1 b).

Si el punto **A** se encuentra a la derecha de **M**, los fenómenos serán análogos, con la única diferencia de que la fase que se agotaría sería la α .

Hay que observar que, cuando coexisten las dos fases líquidas α y β y el vapor, como éste es único, podemos afirmar que las presiones parciales de vapor de **1** y **2** son las mismas para las dos fases líquidas.

De nuevo debe notarse que el diagrama de la figura 9.13.1 es similar al desarrollado en la figura 7.6.1 e) para equilibrios entre fases líquidas y sólidas, obtenido por el método de la tangente común a las curvas de entalpía libre.

Además del diagrama representado en la figura 9.13.1, pueden presentarse otros casos similares cuando, por ejemplo, aparece una mezcla aceotrópica en una de las fases α o β , lo que significa que en la rama correspondiente del diagrama se encontrará un máximo o un mínimo, o cuando la temperatura de ebullición de un componente es inferior a T_M , como ocurre con

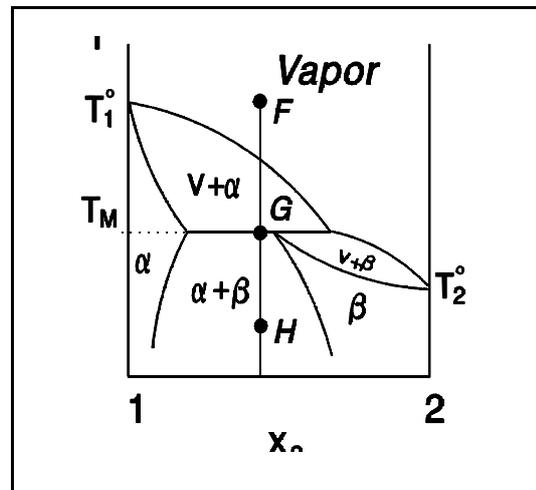


Figura 9.13.2

T_2° en el caso representado en la figura 9.13.2. El estudio de cualquier diagrama de estos tipos es completamente similar al presentado para el caso general de la figura 9.13.1.

§ 9.14.- Inmiscibilidad total en estado líquido

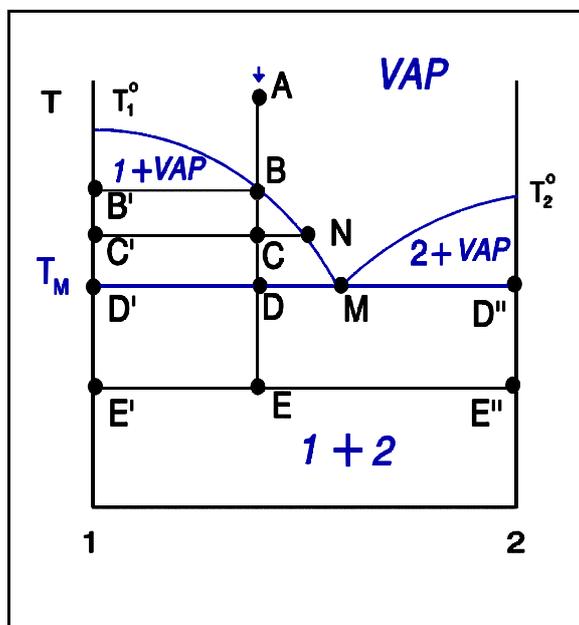


Figura 9.14.1

Las fases α y β estudiadas en los casos anteriores corresponden a disoluciones de **1** y **2** más o menos ricas en uno u otro de los componentes. Si el sistema presenta inmiscibilidad total, significa que ni el componente **1** admite en disolución nada de componente **2**, ni el **2** admite componente **1**, de forma que las fases α y β serán ahora componentes **1** y **2** puros, respectivamente. El diagrama de la figura 9.13.1 se convierte en el de la figura 9.14.1.

Cuando coexisten **1**, **2** y vapor a la temperatura T_M , las presiones parciales de **1** y **2** en la fase vapor son iguales a las presiones de vapor de los líquidos puros **1** y **2** a la misma temperatura, supuesto que la fase vapor se comporta idealmente. Por lo tanto, el vapor **M** verifica

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ}, \quad (9.14.1)$$

que nos permite determinar muy fácilmente su composición.

En este hecho se basa la *destilación por arrastre con vapor* o en corriente de vapor, que consiste en hacer pasar una corriente de vapor de agua a través de un líquido no miscible con el agua. Como este proceso es equivalente a destilar una mezcla de agua y la sustancia en cuestión, se puede aplicar (9.14.1) para determinar la composición de la fase vapor. Así se consigue destilar sustancias a temperaturas bastante inferiores a su punto de ebullición.

Debe notarse nuevamente la similitud de este diagrama con el obtenido para los equilibrios sólido-líquido, representado en la figura 7.7.1.

§ 9.15.- Sistemas sólido-gas

Como ya se adelantó en el § 7.9 d), son posibles muchos casos, siendo la característica común de estos equilibrios su dependencia de la relación entre la presión aplicada al sistema y la presión de equilibrio de la fase gaseosa.

Empezaremos por considerar el sistema formado por dos sólidos puros (**1** y **2**) y un gas (**3**), ligados por la reacción



Tal es el caso, por ejemplo, de la disociación del CaCO_3 en CaO y CO_2 . Por verificarse la reacción (9.15.1) entre **1**, **2** y **3**, el sistema es binario. Al aplicar la L.A.M. a (9.15.1), como **1** y **2** están en forma de sólidos puros y suponemos que **3** es un gas ideal, se verifica, de acuerdo con lo estudiado en el § 8.6,

$$A_a = a_3 \equiv \frac{p_3}{p^\circ} = K_a \quad (9.15.2)$$

Luego, en tanto que la temperatura permanezca constante, la presión permanece también constante. El valor de p_3 dado por (9.15.2) se llama *presión de disociación* de **1**. El hecho de que se mantenga p_3 constante se deduce también de la regla de las fases, ya que se trata de un sistema binario con tres fases y la temperatura fijada, pero (9.15.1) tiene la ventaja de que además determina el valor de p_3 .

Si mantenemos la presión inferior a $K_a p^\circ$, el equilibrio se desplazará en (9.15.1) totalmente hacia la derecha y se agotará o disociará **1** completamente. Si, por el contrario, la mantenemos por encima de $K_a p^\circ$, desaparecerá **2**. Sólo cuando sea igual a $K_a p^\circ$ podrán coexistir **1**, **2** y **3** en equilibrio. Esto se representa gráficamente en la figura 9.15.1.

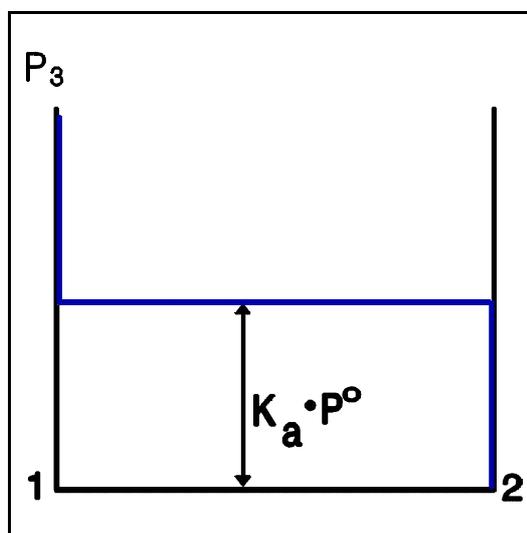
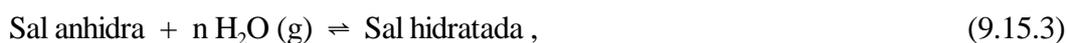


Figura 9.15.1

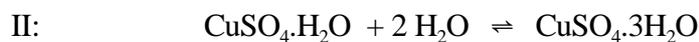
Otro caso interesante lo constituyen los equilibrios de *hidratación* de sales. La reacción es



para la que se verifica en equilibrio

$$A_a = \frac{1}{(a_{H_2O})^n} = \left(\frac{p^o}{p_{H_2O}}\right)^n = K_a \quad (9.15.4)$$

Los fenómenos que se producen al variar la presión del vapor de agua sobre las sales son análogos a los que acabamos de ver. Como muchas veces son posibles varios estados de hidratación, la curva de la figura 9.15.1 es sustituida por otra que tiene varios escalones, tal como se representa en la figura 9.15.2, que corresponde al caso del CuSO_4 . Los diferentes tramos corresponden a los siguientes equilibrios:



El escalón IV corresponde al equilibrio del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con la disolución saturada. Para cantidades de H_2O superiores se obtendrá un equilibrio entre agua (disolvente) y sal hidratada (soluta), de manera que el estado del sistema se representaría en la zona de la derecha de la figura 9.15.2 mediante una curva típica de una disolución (ley de Raoult).

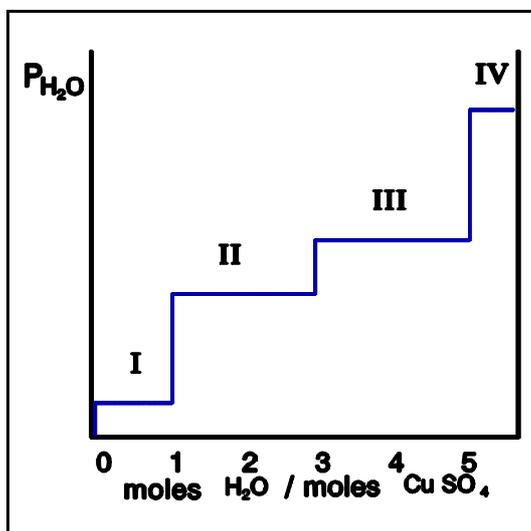


Figura 9.15.2

Cuando la presión de vapor de agua en equilibrio con el hidrato superior de una sal y su disolución saturada es inferior a la presión parcial del vapor existente en el aire ambiente, la sal se hidratará hasta convertirse en disolución líquida saturada, que cubrirá la superficie de la sal. Este fenómeno se denomina *deliquesencia*. Algunas sales con este comportamiento, como el CaCl_2 , se usan como desecantes, pues *captan* humedad del ambiente, secando el aire.

Si ocurre lo contrario, la sal se deshidratará espontáneamente, fenómeno que se llama *eflorescencia*, por el aspecto característico de los copos de microcristales de hidrato inferior que se forman sobre la superficie del superior.

§ 9.16.- Higrometría

El aire atmosférico está constituido por una mezcla de gases: oxígeno, nitrógeno, argón, etc. y siempre contiene también vapor de agua. Mientras la cantidad presente de vapor de agua es muy variable, las variaciones de los otros gases son insignificantes, por lo que el aire seco se puede considerar como un gas simple, con sus propiedades particulares, y la mezcla aire seco-vapor de agua puede ser tratada como un sistema binario gaseoso muy aproximadamente ideal, cuya presión total será la suma de las presiones parciales del aire y del vapor de agua.

Sobre grandes masas de agua, el aire tiende a saturarse de vapor de agua, y la presión parcial del vapor de agua en el aire se aproxima al valor máximo, que es la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente a la que se encuentre el sistema.

Para caracterizar el *estado higrométrico* del aire se suele utilizar la *humedad relativa*, ϕ , que se define como la *relación*, expresada en tanto por ciento, *entre la cantidad real de vapor de agua contenida en un cierto volumen de aire y la que habría en el mismo volumen si estuviera saturado*, o sea, en equilibrio con agua líquida. Se verificará:

$$\phi \equiv \frac{n_v}{n_v^{sat}} = \frac{p_v}{p_v^{sat}}, \quad (9.16.1)$$

en donde n_v representa el número de moles y p_v la presión parcial del vapor de agua. El superíndice ^{sat} distingue las cantidades referentes a los valores de saturación: n_v^{sat} es el número de moles de vapor de agua en condiciones de saturación y p_v^{sat} no es otra cosa que la presión de vapor del agua a la temperatura a la que se encuentre la porción de aire considerada.

Cuando la presión parcial del vapor de agua es menor que la de saturación, el volumen no está saturado y puede todavía absorber humedad. Se llama *punto de rocío* a la temperatura a la que se produce la saturación de una porción de aire por enfriamiento a presión constante. Este enfriamiento haría disminuir p_v , pero si es suficientemente lento, habrá un flujo de vapor de agua desde el aire circundante hacia la región enfriada y se mantendrá constante p_v . Al bajar la temperatura, disminuye la presión de vapor p_v^{sat} , y se hace igual a p_v cuando se llega al punto de rocío. Si la temperatura desciende, o el volumen disminuye, se produce la condensación del exceso de agua en forma de rocío o niebla (que será nieve o escarcha por debajo de la temperatura de congelación del agua a la presión del sistema).

Empleando tablas que proporcionen la presión de vapor del agua a distintas temperaturas,

es inmediato conocer ϕ en función de p_v , o viceversa, mediante (9.16.1). A partir de p_v se puede conocer inmediatamente el contenido en agua de un cierto volumen de aire empleando la ecuación de estado de los gases ideales (1.5.1), o también mediante un diagrama tal como el de la figura 9.16.1, que proporciona la *humedad absoluta* m_v/V en función de la temperatura y la humedad relativa. Otro indicador del contenido en agua es la *humedad específica*, que se define como la relación m_v/m_a entre las masas de vapor de agua y aire seco y se calcula asimismo con la ayuda de la ecuación de estado de los gases ideales. Veamos brevemente los cálculos. Para el vapor de agua se verifica, a consecuencia de la ecuación de estado (1.5.1),

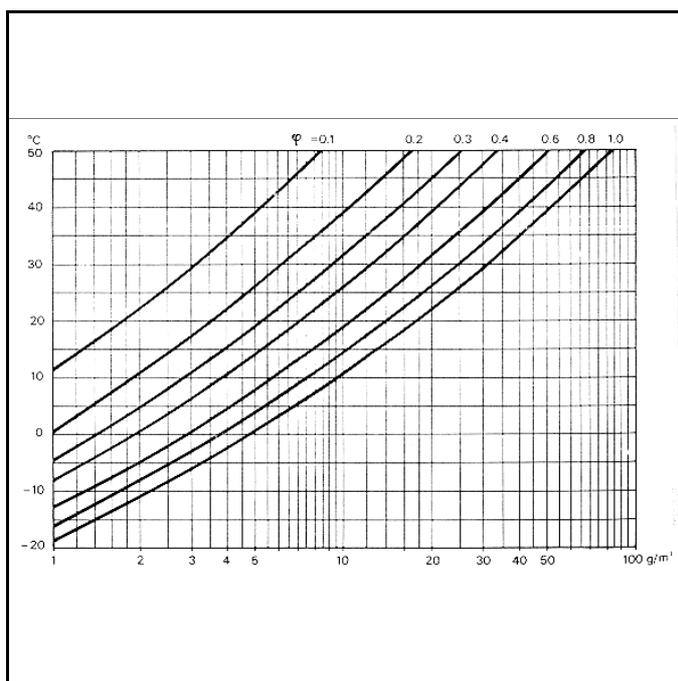


Figura 9.16.1

$$\frac{n_v}{V} = \frac{P_v}{RT}, \quad (9.16.2)$$

luego la *humedad absoluta* Φ será

$$(9.16.3)$$

en donde M_v representa la masa molar del agua. En cuanto a la *humedad específica* ω , se verifica

$$\begin{aligned} \omega &\equiv \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v n_v}{M_a n_a} = \dots \\ &\dots = \frac{M_v p_v V/RT}{M_a p_a V/RT} = \frac{M_v p_v}{M_a p_a}. \end{aligned} \quad (9.16.4)$$

Como $p_a = p - p_v$, la fórmula anterior da la respuesta buscada.

CAPITULO 10

SISTEMAS TERNARIOS

§ 10.1.- Introducción. Diagramas triangulares

Los sistemas ternarios se suelen manejar con menos frecuencia que los binarios, pero tienen un gran interés por sus numerosas e importantes aplicaciones prácticas en Ingeniería Química, Ingeniería de Materiales y Ciencias de la Tierra, entre otras.

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

Para su representación gráfica completa sería necesario un diagrama de cuatro dimensiones. Si se fija la presión, bastará con un diagrama tridimensional, como el de la figura 10.1.1, en el que las composiciones se representan en los ejes horizontales y la temperatura en el vertical. Una sección horizontal de este diagrama proporciona una representación de las fases del sistema en función de su composición, a presión y temperatura fijadas. Si se dispone de un conjunto de estas secciones a diferentes temperaturas, puede estudiarse la evolución del sistema con la temperatura, a presión fija. Sobre el plano de las fracciones molares (x_1 y x_2) se pueden representar las sucesivas secciones del diagrama correspondientes a distintas temperaturas, proyectándolas como *curvas de nivel* o *isotermas*.

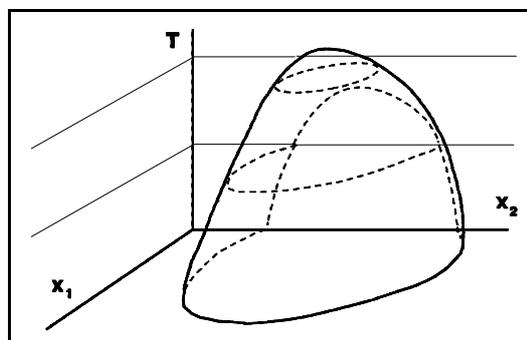


Figura 10.1.1

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

Consideremos un triángulo cualquiera **ABC**, no necesariamente equilátero (figura 10.1.2), y veamos cómo podemos representar en él un sistema ternario **Z** de composición (x_1 , x_2 , x_3) conocida. Situemos **D** e **I** sobre **BC** de tal forma que

$$\frac{BD}{BC} = x_3$$

$$\frac{IC}{BC} = x_2 \quad (10.1.1)$$

luego, como

$$BD + DI + IC = BC, \quad (10.1.2)$$

se verifica

$$\frac{DI}{BC} = 1 - \frac{BD}{BC} - \frac{IC}{BC} = 1 - x_3 - x_2 = x_1 \quad (10.1.3)$$

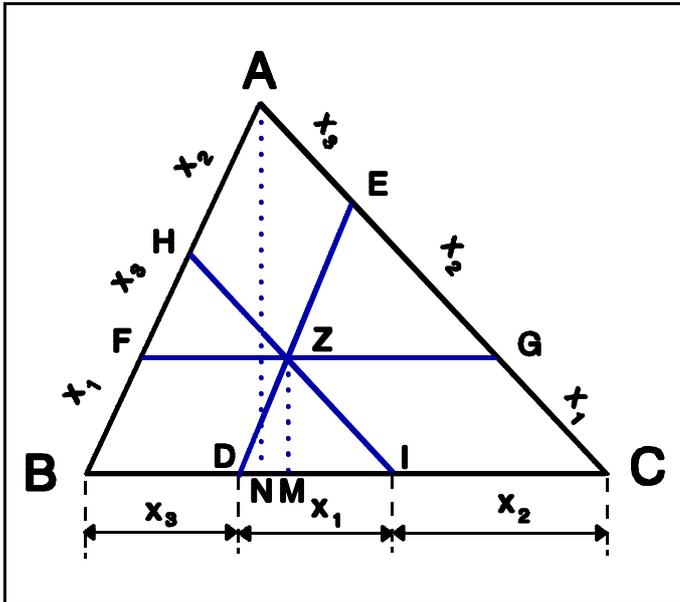


Figura 10.1.2

Tracemos ahora las rectas **DE** y **HI** paralelas respectivamente a **AB** y **CA**. Su intersección **Z** es, por definición, el punto representativo del sistema **Z**. Se puede afirmar que las fracciones molares x_1 , x_2 y x_3 están representadas por los segmentos **DI**, **IC** y **BD**, respectivamente, tomando **BC** como unidad de longitud. Si, por ejemplo, dividimos **BC** en 100 partes iguales, las fracciones molares vendrán medidas por el número de divisiones contenidas en cada segmento.

Tracemos **FG**, paralela por **Z** a **BC**. El diagrama queda dividido en triángulos y paralelogramos. Si tomamos en consideración la semejanza de los triángulos **ABC**, **ZDI**, **EZG** y **HFZ** y la igualdad de los lados opuestos de los paralelogramos **ZDBF**, **ZICG** y **ZHAE**, podemos escribir:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \frac{DI}{BC} = \frac{BF}{BA} = \frac{GC}{AC} \\
 x_2 &= \frac{IC}{BC} = \frac{HA}{BA} = \frac{EG}{AC} \\
 x_3 &= \frac{BD}{BC} = \frac{FH}{BA} = \frac{AE}{AC}
 \end{aligned}
 \tag{10.1.4}$$

cuya interpretación sobre el diagrama es inmediata.

Tracemos ZM y AN perpendiculares a BC . De la semejanza de ZDI y ABC se desprende

$$x_1 = \frac{DI}{BC} = \frac{ZM}{AN} = \frac{ZM}{h_A}
 \tag{10.1.5}$$

Se obtienen relaciones análogas para x_2 y x_3 , luego las fracciones molares se pueden representar mediante las longitudes de las perpendiculares trazadas desde Z a los lados de ABC , tomando como unidades las alturas correspondientes. Así, en la figura 10.1.3, la longitud ZM representa la fracción molar de 1, ZP la de 2 y ZN la del componente 3. La suma de las longitudes de estas tres perpendiculares es igual a la altura del triángulo, que corresponde al 100%.

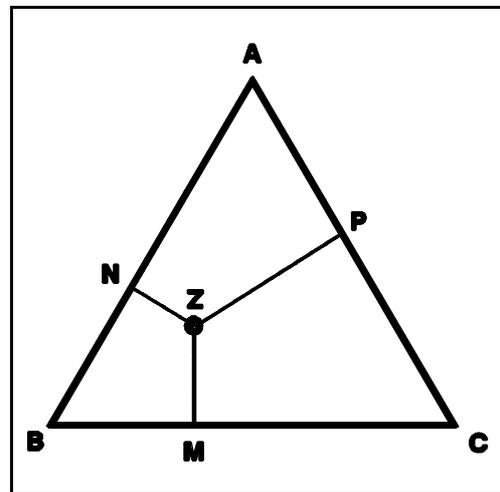


Figura 10.1.3

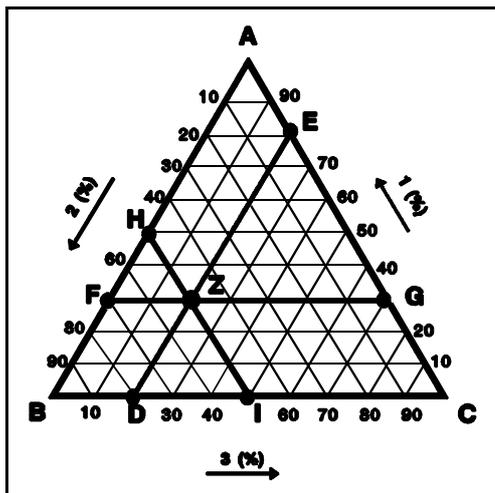


Figura 10.1.4

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

Cada vértice del triángulo representa un componente puro y cada lado representa una mezcla binaria, en la que está ausente el componente correspondiente al vértice opuesto. Así, en la figura 10.1.4, el vértice A corresponde a componente 1 puro, el B a componente 2 y el C representa 3 puro; en cuanto a los lados, el AB corresponde a mezclas de los componentes 1 y 2, el BC a mezclas 2-3 y el CA a mezclas

3-1.

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

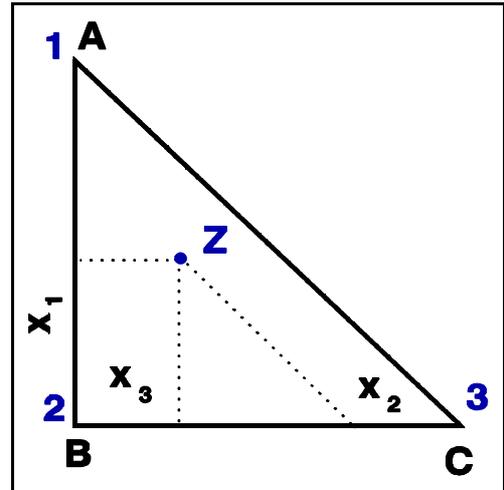


Figura 10.1.5

En algunas ocasiones se prefiere utilizar un triángulo rectángulo, que tiene la ventaja de permitir usar papel cuadrículado normal. En la figura 10.1.5 se representa un diagrama de este tipo, con sólo dos fracciones molares. Este diagrama, que corresponde a un corte por un plano $T = cte.$ del diagrama tridimensional de la figura 10.1.1, es un diagrama cartesiano plano ordinario.

§ 10.2.- Propiedades de los diagramas triangulares

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

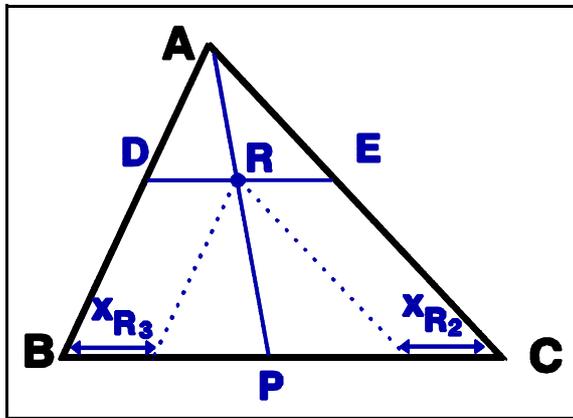


Figura 10.2.1

1) El lugar geométrico de los sistemas que contienen dos de los componentes en una relación constante es una recta que pasa por el vértice correspondiente al otro componente (figura 10.2.1). Sea un sistema **R** en el que se mantiene invariable la relación n_{R_2}/n_{R_3} entre los números de moles de los componentes **2** y **3**. Si trazamos **DE** paralela a **BC** por **R** y prolongamos **AR** hasta cortar a **BC** en **P**, los triángulos **ADR** y **ABP** son semejantes y lo mismo ocurre con **ARE** y **APC**, luego se verifica:

$$\frac{n_{R_2}}{n_{R_3}} = \frac{x_{R_2}}{x_{R_3}} = \frac{RE}{DR} = \frac{PC}{BP} = cte. \quad (10.2.1)$$

y la recta **AP** es fija. Por tanto, el punto **R** se encuentra sobre la recta **AP** fija, que pasa por **A**. La recíproca es inmediata, porque todo punto de la recta **AP** satisface la relación (10.2.1).

2) El punto representativo del sistema **M**, obtenido al mezclar otros dos **R** y **S**, de los mismos componentes, se encuentra sobre el segmento **RS** y además se verifica (ver figura 10.2.2)

$$\frac{n_S}{n_R} = \frac{RM}{MS} \quad (10.2.2)$$

que generaliza a (7.1.3).

Para demostrarlo expresaremos, análogamente a (7.1.2), la igualdad entre los números de moles totales de los componentes **1** y **3** y la suma de los números de moles de los mismos componentes en **R** y **S**:

$$(n_R + n_S) x_{M_1} = n_R x_{R_1} + n_S x_{S_1} \quad (10.2.3)$$

$$(n_R + n_S) x_{M_3} = n_R x_{R_3} + n_S x_{S_3} \quad (10.2.4)$$

De (10.2.3) y (10.2.4) se deducen fácilmente

$$n_R (x_{M_1} - x_{R_1}) = n_S (x_{S_1} - x_{M_1}) \quad (10.2.5)$$

$$n_R (x_{M_3} - x_{R_3}) = n_S (x_{S_3} - x_{M_3}) \quad (10.2.6)$$

Pero $x_{M_1} - x_{R_1}$ y $x_{M_3} - x_{R_3}$ son las componentes del vector **RM** según los ejes **BA** y **BC** y $x_{S_1} - x_{M_1}$ y $x_{S_3} - x_{M_3}$ son las del **MS** según los mismos ejes. Por tanto, las ecuaciones anteriores expresan que

$$n_R \overline{RM} = n_S \overline{MS} \quad (10.2.7)$$

La relación (10.2.7) indica que **RM** y **MS** son colineales, luego **M** se encuentra sobre la recta **RS**. Además, (10.2.2) es consecuencia inmediata de (10.2.7).

Recíprocamente, si **M** pertenece al segmento **RS**, se verifica (10.2.7) con n_R y n_S positivos. De (10.2.7) se pasa a (10.2.3) y (10.2.4) mediante un razonamiento inverso del anterior. Estas dos últimas expresiones indican que **M** se puede preparar, en efecto, mezclando n_R moles de **R** y n_S de **S**.

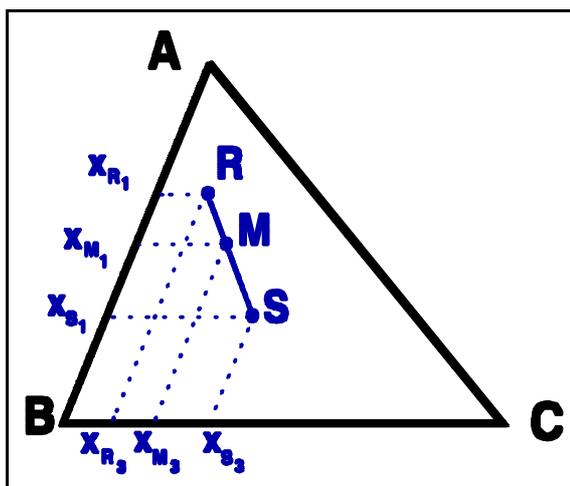


Figura 10.2.2

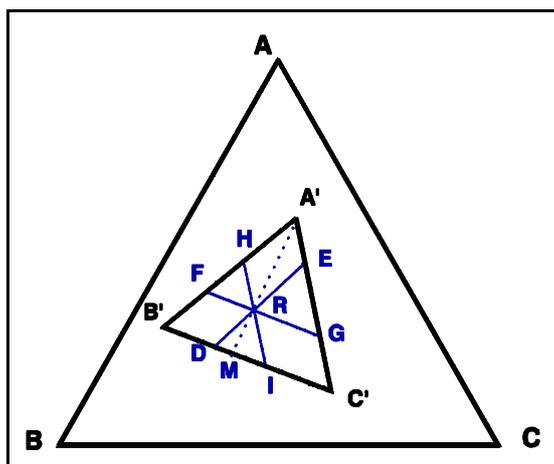


Figura 10.2.3

3) Si se mezclan tres sistemas representados por los puntos A' , B' y C' , la composición de la mezcla resultante estará situada dentro del triángulo $A'B'C'$.

Primeramente mezclamos B' y C' . De acuerdo con la propiedad anterior, se obtendrá un nuevo sistema M situado sobre $B'C'$ y se verificará (10.2.2):

$$\frac{n_{B'}}{n_{C'}} = \frac{MC'}{B'M} \quad (10.2.8)$$

A continuación mezclamos M con A' , con lo que obtenemos R sobre MA' y se verifica:

$$\frac{n_{A'}}{n_{B'} + n_{C'}} = \frac{MR}{RA'} \quad (10.2.9)$$

Si trazamos DE , paralela a $A'B'$ por R , se forma el triángulo RDM , semejante al $A'B'M$. De (10.2.9) y de esta semejanza se deduce:

$$\frac{n_{A'}}{n_{A'} + n_{B'} + n_{C'}} = \frac{MR}{MR+RA'} = \frac{MR}{MA'} = \frac{DR}{B'A'} = \frac{B'F}{B'A'} = x'_{A'} \quad (10.2.10)$$

en donde $x'_{A'}$ es la fracción molar de A' en R , si referimos la composición de este último a A' , B' y C' en vez de 1 , 2 y 3 . La relación (10.2.10) indica que $x'_{A'}$ es formalmente análoga a x_A sustituyendo el triángulo ABC por el $A'B'C'$.

De la misma forma se deducirán las relaciones análogas a (10.2.10) para $x'_{B'}$ y $x'_{C'}$.

§ 10.3.- Ley del reparto

Antes de entrar en las principales aplicaciones de los diagramas triangulares, vamos a plantear los equilibrios entre fases desde un punto de vista termodinámico.

Consideremos dos fases α y β en equilibrio. Vamos a estudiar cómo se distribuye entre ellas un componente cualquiera i . De acuerdo con la ecuación (5.4.18) del Teorema de Gibbs, una vez alcanzado el equilibrio se ha de verificar

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (10.3.1)$$

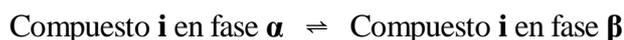
Si expresamos los potenciales químicos mediante (8.4.7) y sustituimos en (10.3.1), obtenemos

$$\mu_i^{\alpha o} + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{\beta o} + RT \ln a_i^\beta \quad (10.3.2)$$

de donde deducimos que

$$\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} = e^{\frac{\mu_i^{\alpha o} - \mu_i^{\beta o}}{RT}} = K_i^{\alpha, \beta} \quad (10.3.3)$$

El *coeficiente de reparto* $K_i^{\alpha, \beta}$ del componente **i** entre las fases α y β es función sólo de la temperatura y a veces, según estén elegidos los estados normales, de la presión, luego la relación a_i^β / a_i^α permanece constante en tanto que no varíen dichas variables de estado. Esta es la *ley del reparto*, así llamada porque determina la forma en la que un compuesto se reparte o distribuye entre dos fases. Conviene advertir que se puede llegar directamente a (10.3.3), aunque de una forma menos instructiva, por aplicación de la L.A.M. al equilibrio



Si el componente considerado forma disolución ideal en α y β , o su concentración es suficientemente pequeña, (10.3.3) se convierte en

$$(10.3.4)$$

que expresa la ley del reparto en concentraciones y es de aplicación más inmediata que (10.3.3).

La ley del reparto es muy útil en el estudio de las disoluciones líquidas. En teoría es también aplicable a las disoluciones sólidas, pero en ellas la velocidad de difusión suele ser muy pequeña (al menos a temperaturas ordinarias), tarda mucho en alcanzarse el equilibrio químico y corrientemente no se verifica (10.3.1). La distribución de componentes entre fases sólidas viene determinada en la práctica más por causas cinéticas (velocidad de difusión) que por el propio equilibrio químico, que muchas veces no se llega a alcanzar.

§ 10.4.- Extracción por disolventes

Consideremos una disolución líquida de un cuerpo **1** en otro **2**. Si la ponemos en contacto con un tercer cuerpo **3**, en el que **1** es muy soluble y **2** no lo es, se producirá un flujo de **1** desde la disolución hacia **3**, hasta que se establezca el equilibrio determinado por (10.3.3) o (10.3.4). Por este procedimiento se consigue *extraer* **1** de su disolución en **2**, mediante el disolvente **3**. La disolución de **1** en **3** se denomina *extracto* y la residual de **1** en **2**, *refinado*.

La extracción por disolventes se utiliza mucho en Química Orgánica, sobre todo para separar compuestos orgánicos de una disolución acuosa. Se suele emplear un disolvente volátil que se pueda recuperar después fácilmente por destilación.

Si llamamos α al refinado y β al extracto, supuestas ambas disoluciones diluídas, al haber sólo componente **2** en la fase α y sólo componente **3** en la β , se verifica

$$\begin{aligned}x_1^\alpha &\approx \frac{n_1^\alpha}{n_2} \\x_1^\beta &\approx \frac{n_1^\beta}{n_3}\end{aligned}\tag{10.4.1}$$

Pero, si llamamos $n_{1,0}^\alpha$ al número de moles de **1** contenidos en α antes de la extracción, se verifica

$$n_1^\beta = n_{1,0}^\alpha - n_1^\alpha\tag{10.4.2}$$

y al sustituir en (10.4.1) y aplicar (10.3.4), llamando K al coeficiente de reparto,

$$\frac{n_{1,0}^\alpha - n_1^\alpha}{n_3} = K \frac{n_1^\alpha}{n_2}\tag{10.4.3}$$

de donde deducimos

$$n_1^\alpha = \frac{n_{1,0}^\alpha}{1 + K \frac{n_3}{n_2}}\tag{10.4.4}$$

que nos da el número de moles de **1** que quedan en el refinado α después de la extracción.

Este cálculo no es más que un ejemplo de la facilidad con la que se maneja el caso en el que **2** es totalmente inmisible con **3** de forma que la fase α no contenga **3** ni la β contenga **2**. Cuando hay miscibilidad parcial entre componentes, el desarrollo se complica bastante y es preferible recurrir al estudio gráfico, como se verá en el siguiente párrafo.

§ 10.5.- Mezclas líquidas ternarias

Es poco habitual encontrar tres líquidos que sean totalmente miscibles entre sí, siendo más frecuentes los sistemas formados por mezclas líquidas ternarias en los que se da miscibilidad parcial en uno, dos o los tres pares de componentes. Por ejemplo, en el sistema agua-cloroformo-ácido acético los pares cloroformo-ácido acético y agua-ácido acético son completamente miscibles, mientras que el agua y el cloroformo son parcialmente miscibles. Veamos cómo se puede estudiar un sistema ternario con miscibilidad parcial en estado líquido.

Supongamos que el componente **1** de la figura 10.5.1 es completamente miscible con **2** y con **3**, pero las disoluciones obtenidas entre estos últimos son sólo parcialmente miscibles. Si preparamos una mezcla binaria de **2** y **3** en una cierta proporción, por ejemplo, la correspondiente al punto **D**, resulta que, debido a la miscibilidad parcial de estos componentes, el sistema se separa en dos disoluciones **M** y **N**, denominadas *disoluciones conjugadas*. Al agregar **1**, se disolverá en **2** y en **3**, de forma que **M** y **N** dejan de ser binarias y se convierten en **R** y **S**. Como vemos, la agregación de **1** ha aumentado la miscibilidad de las disoluciones conjugadas. De acuerdo con la segunda propiedad vista en el §10.2, el sistema estará representado por un punto **Z** de la *línea de unión RS* y se verificará la relación:

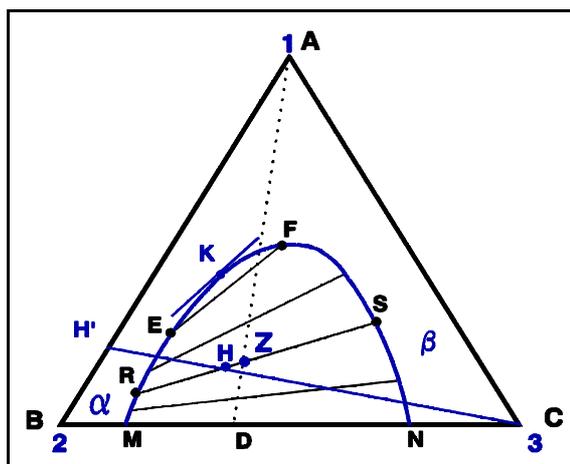


Figura 10.5.1

$$\frac{n_S}{n_R} = \frac{RZ}{ZS} \quad (10.5.1)$$

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

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

Si a la mezcla binaria inicial de **2** y **3** le seguimos añadiendo más componente **1**, manteniendo invariables las cantidades de aquéllos, de acuerdo con la primera propiedad estudiada en el §10.2, el punto representativo del sistema describirá la recta **DA**. Siempre que dicho punto se encuentre por debajo de la línea binodal, el sistema mostrará su miscibilidad parcial, separándose dos fases líquidas α y β representadas por pares de puntos como **R** y **S**, **E** y **F**, etc., hasta llegar a la línea binodal, a partir de la cual se agota una de las fases y el sistema se hace homogéneo.

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

$$\sigma = \frac{\frac{n_1^\beta}{n_1^\beta + n_2^\beta}}{\frac{n_1^\alpha}{n_1^\alpha + n_2^\alpha}}, \quad (10.5.1)$$

que es la relación entre las fracciones molares de 1 en el extracto y en el refinado después de eliminar el disolvente **3** (corrientemente por destilación). Para que la extracción sea interesante, es preciso que sea $\sigma > 1$, porque en caso contrario el extracto **β** sería más pobre en **1** que la disolución inicial.

Si aplicamos (10.2.1) a las composiciones de la recta **CR'** de la figura 10.5.2 podemos escribir

$$\frac{n_1^\alpha}{n_2^\alpha} = \frac{BR'}{R'A} \quad (10.5.2)$$

y, por tanto, se cumplirá

$$\frac{n_1^\alpha}{n_1^\alpha + n_2^\alpha} = \frac{BR'}{BR' + R'A} = \frac{BR'}{BA} \quad (10.5.3)$$

Análogamente, aplicando (10.2.1) a las composiciones de la recta **CS'** de la figura 10.5.2, tendremos

$$\frac{n_1^\beta}{n_1^\beta + n_2^\beta} = \frac{BS'}{BA} \quad (10.5.4)$$

Al aplicar este resultado en (10.5.1), obtenemos

$$\sigma = \frac{BS'}{BR'} \quad (10.5.5)$$

La selectividad aumenta al acercarse el punto de pliegue a **B** y es tanto mayor cuanto más inclinadas están las líneas de unión. Al desplazarse **H**, varía la selectividad, puesto que los pares **RS**, **EF**, etc. se van acercando, con lo que **BR'** y **BS'** van siendo más parecidos. La selectividad se hace igual a la unidad cuando **H** coincide con el punto de pliegue.

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

Cuando dos pares de componentes son parcialmente miscibles, se pueden dar los dos casos representados en la figura 10.5.3. En el caso **a)** hay dos líneas binodales, cada una con su punto de pliegue. En el caso **b)** las dos curvas están unidas y desaparecen los puntos de pliegue. Generalmente se pasa del tipo **a)** al **b)** al disminuir la temperatura, ya que disminuye la solubilidad.

Cuando existe miscibilidad parcial entre los tres pares de componentes, pueden aparecer tres curvas binodales separadas (una por cada par de componentes), como se dibuja en la figura 10.5.4 **a)**.

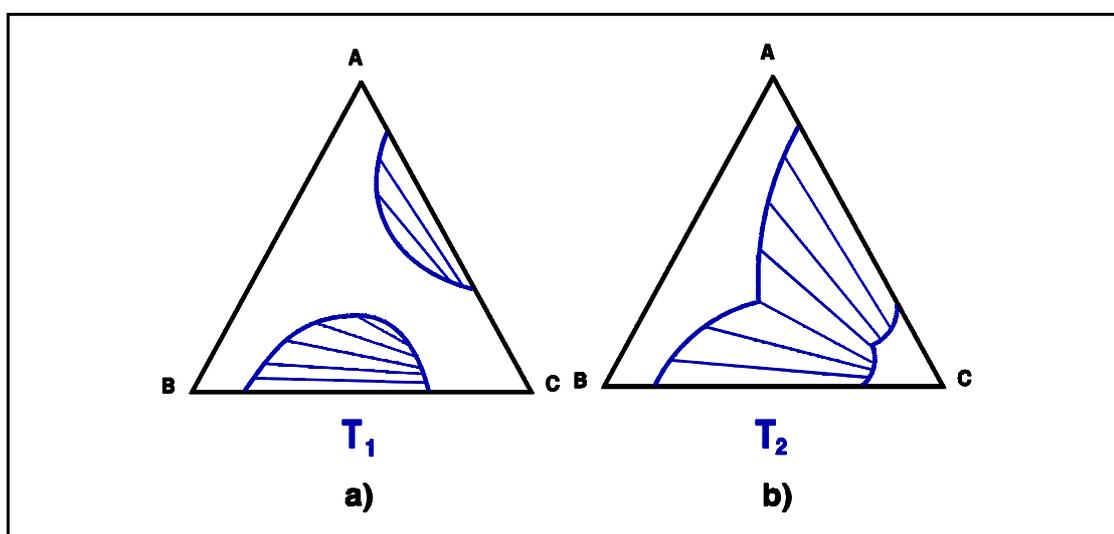


Figura 10.5.3

Si la miscibilidad es menor, lo que ocurre con frecuencia al disminuir la temperatura, se pueden unir dos de las curvas binodales de forma análoga a como ocurría en la figura 10.5.3 **b)**. Pero también pueden llegar a unirse las tres curvas y entonces el diagrama toma la forma de la figura 10.5.4 **b)**. En ella, las regiones próximas a los vértices **A**, **B**, y **C** son monofásicas y las contenidas en las zonas con líneas de unión son bifásicas. En la región contenida en el triángulo **A'B'C'**, el sistema está formado por tres fases **A'**, **B'** y **C'**, cuyas composiciones permanecen fijas mientras no se cambie la presión ni la temperatura. Para la determinación de las cantidades relativas de **A'**, **B'** y **C'** se aplica la tercera propiedad estudiada en el §10.2.

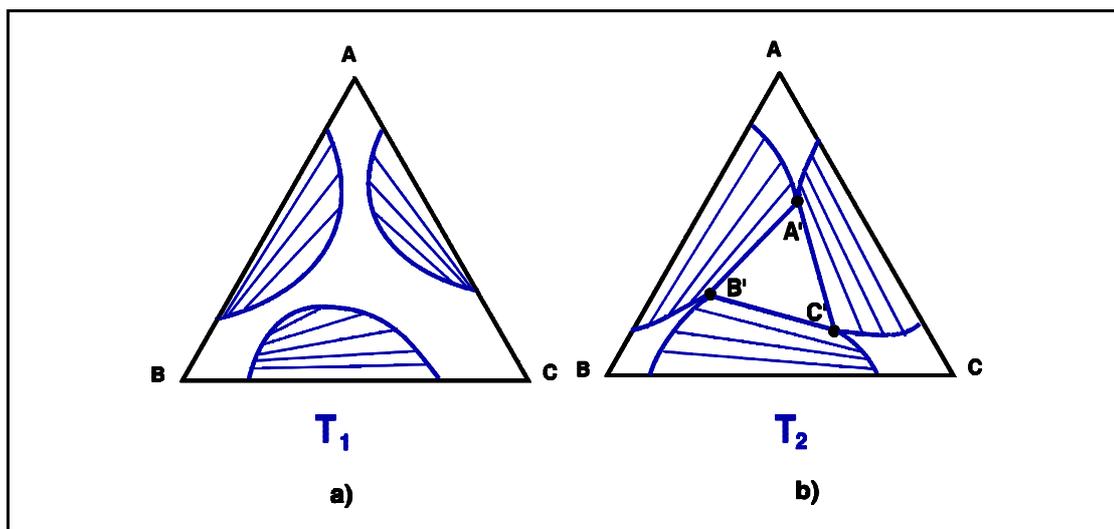


Figura 10.5.4

§ 10.6.- Influencia de la temperatura

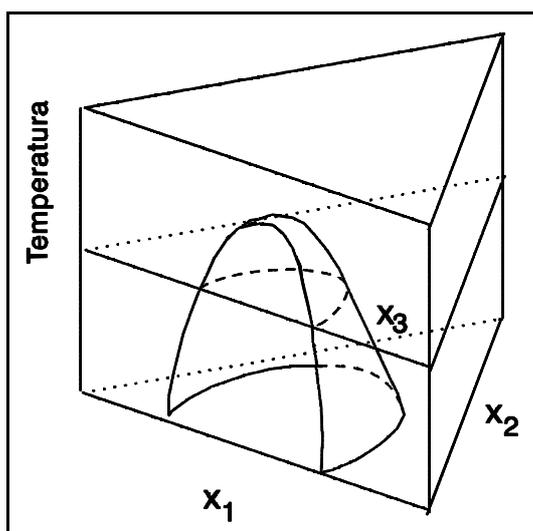


Figura 10.6.1

En los dos últimos casos anteriores hemos visto ya someramente la influencia de la temperatura sobre los diagramas de fases ternarios. En general, al aumentar la temperatura se altera la extensión y la forma de las regiones bifásicas. En la figura 10.6.1 se muestra un ejemplo típico para un sistema en el que un aumento de temperatura produce una mayor solubilidad mutua entre dos de los componentes del sistema ternario. En esta figura se ha representado la temperatura como una coordenada adicional, de forma similar a la figura 10.1.1.

Como siempre, el estado del sistema a cada temperatura vendrá representado por una *rebanada* de este diagrama, es decir, por el corte del diagrama según un plano $T = \text{cte.}$ perpendicular al eje vertical. Realizando sucesivos cortes a distintas temperaturas se obtendrán secciones del diagrama que se pueden proyectar conjuntamente sobre el plano. Se obtienen así diagramas como el de la figura 10.6.2. en donde se observa cómo al elevar la temperatura aumenta la solubilidad y disminuye el área encerrada por la línea binodal. Ocurre lo contrario al enfriar el sistema.

Pueden darse los dos casos fundamentales representados en la figura 10.6.2. En el caso a), al aumentar la temperatura, la línea binodal llega a convertirse en el punto K_0 sobre BC a la temperatura T_0 . Al disminuir la temperatura, se va agrandando, y el punto de pliegue recorre la curva $K_0, K_1, \dots, K_n, \dots$ hasta llegar a un diagrama del tipo 10.5.3 b) con dos pares parcialmente miscibles. K_0 es el punto de pliegue a la temperatura T_0 , y es también el punto de codisolución del

sistema binario 2-3: por encima de T_0 la miscibilidad entre 2 y 3 es total. Es posible también que la curva binodal se llegue a cerrar al aumentar la temperatura (figura 10.6.2 b) y acabe convirtiéndose en un punto K_0 dentro del triángulo ABC. En este caso K_0 es un *punto de codisolución ternario* y, por encima de la temperatura T_0 , el sistema es homogéneo.

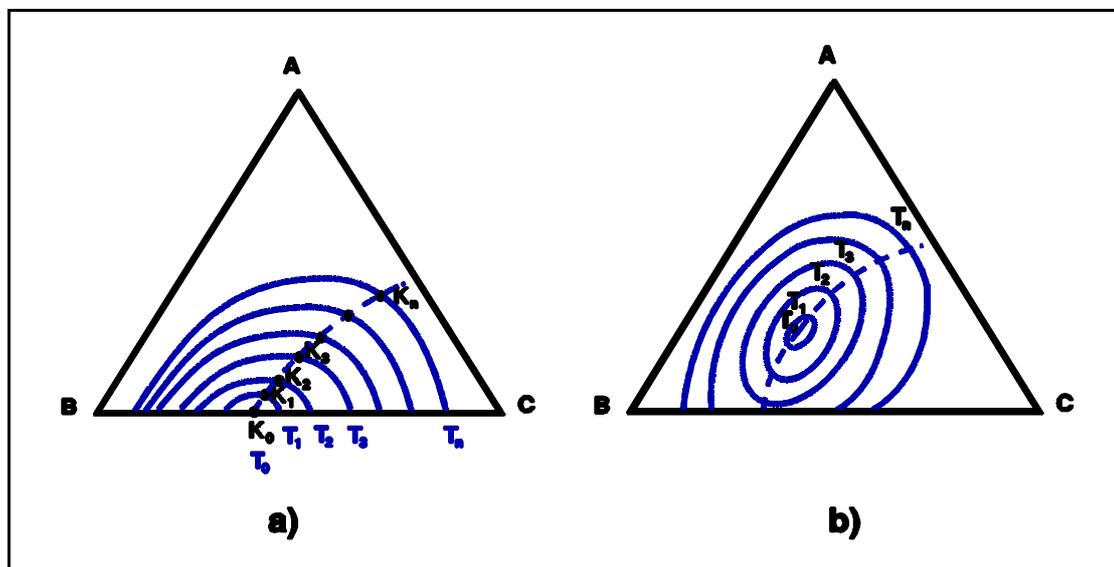


Figura 10.6.2

§ 10.7.- Solubilidad de sales

Entre los sistemas con una fase sólida y dos líquidas, son interesantes los constituidos por dos sales con un ión común y agua. Cada sal influye sobre la solubilidad de la otra en el disolvente. La figura 10.7.1 representa un caso típico. El punto M representa la disolución saturada de S_1 en agua en ausencia de S_2 . El tramo BM comprende diferentes cantidades de S_1 sólido en equilibrio con la disolución saturada M. Los puntos entre M y A representan disoluciones no saturadas de S_1 en H_2O . En el lado AC del diagrama ocurre igual, de forma que P representará la solubilidad de S_2 en agua en ausencia de S_1 , en PC volveremos a encontrar sólido (S_2 en este caso) en equilibrio con disolución saturada y en AP disolución no saturada. La presencia de S_2 cambia la solubilidad de S_1 a lo largo de la línea MFN, mientras que la presencia de S_1 produce la variación de la solubilidad de S_2 según PN. El punto N representa una disolución saturada con relación a S_1 y a S_2 . Las líneas de unión conectan la composición de la disolución saturada y del sólido en equilibrio con ella. La región AMNP corresponde a una disolución acuosa homogénea,

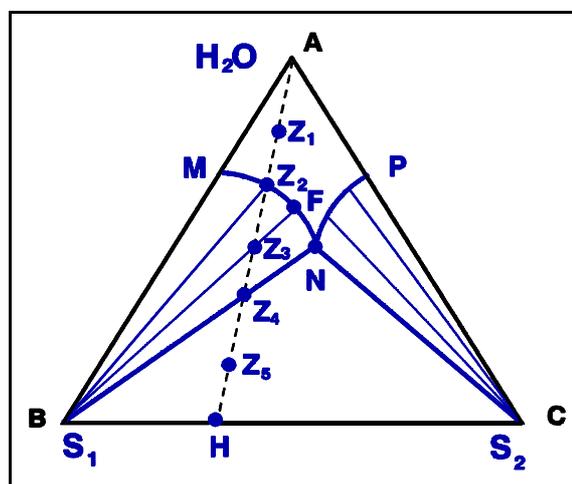


Figura 10.7.1

La presencia de S_2 cambia la solubilidad de S_1 a lo largo de la línea MFN, mientras que la presencia de S_1 produce la variación de la solubilidad de S_2 según PN. El punto N representa una disolución saturada con relación a S_1 y a S_2 . Las líneas de unión conectan la composición de la disolución saturada y del sólido en equilibrio con ella. La región AMNP corresponde a una disolución acuosa homogénea,

que gozará de dos grados de libertad. En **BMN** y **CNP** existen mezclas de agua y S_1 y S_2 sólidas, respectivamente y el sistema dispondrá en estas regiones de un grado de libertad. En **BNC** existen a la vez una fase líquida **N** y las dos sólidas S_1 y S_2 .

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

Son posibles otros muchos casos, varios de los cuales se representan en las siguientes figuras. Si una de las sales forma un hidrato $S_2 \cdot nH_2O$, el diagrama tomará la forma indicada en la figura 10.7.2 a), que tiene la particularidad de que cualquier punto representativo del sistema contenido en el triángulo inferior corresponde a la existencia exclusiva de los tres sólidos S_1 , S_2 y $S_2 \cdot nH_2O$. Si el sistema está constituido por sales hidratadas y anhidras, el diagrama toma la forma de la figura 10.7.2 b).

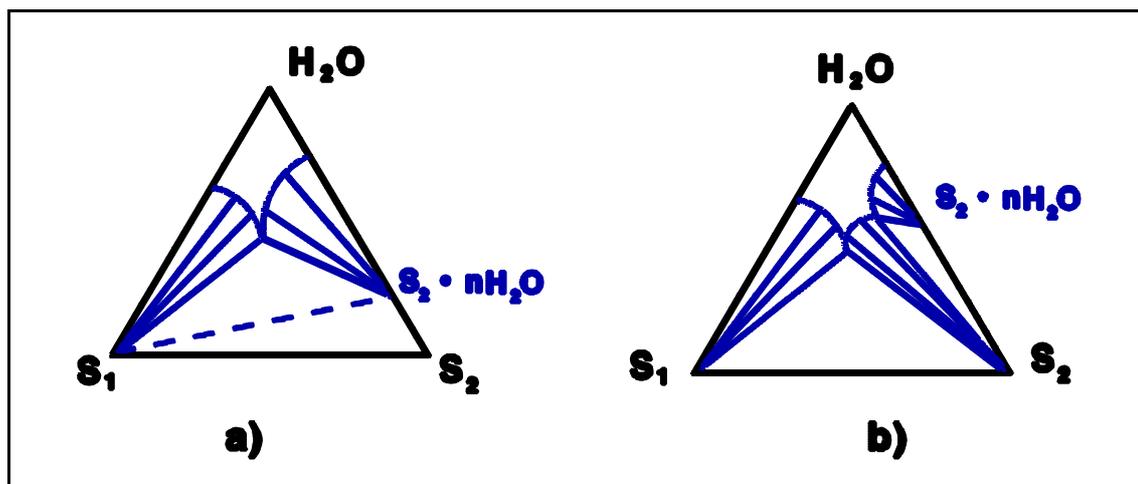


Figura 10.7.2

Si las dos sales pueden formar un compuesto, es decir, una sal doble, entonces el diagrama puede tomar una de las dos formas típicas representadas en la figura 10.7.3. En ambas **MF** da la solubilidad de S_1 , **NP** la de S_2 y **FN** la del compuesto $n_1S_1 \cdot n_2S_2$. La diferencia entre los dos casos reside en que si añadimos agua al compuesto, en el caso representado en la figura 10.7.3 a) obtendremos la sal doble en equilibrio con la disolución saturada del mismo (se dice que este compuesto está *saturándose congruentemente*), mientras que en el caso 10.7.3 b) la adición de agua descompone la sal doble en sólido S_1 y en disolución (se dice que este compuesto se *satura incongruentemente*).

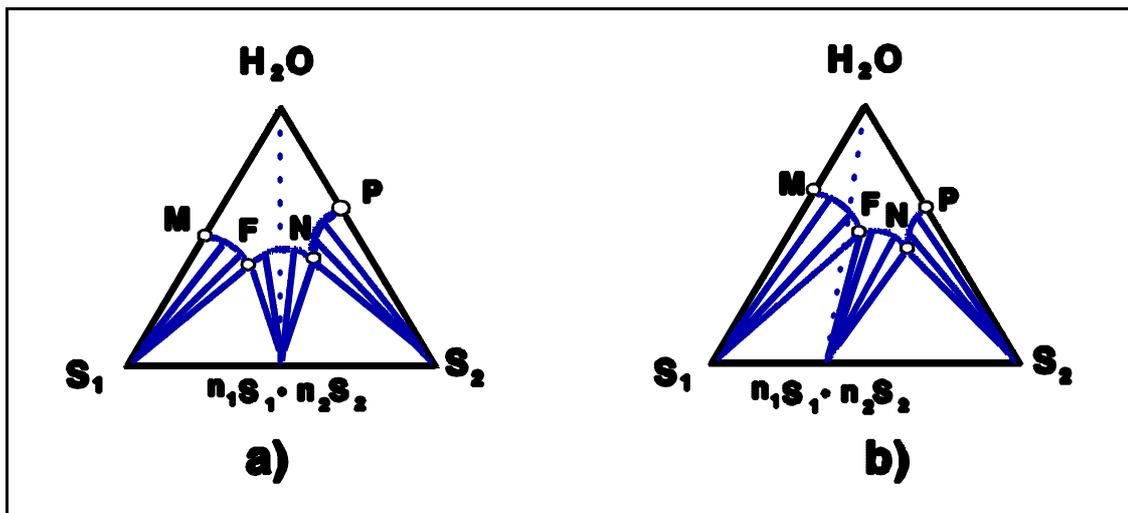


Figura 10.7.3

Otro ejemplo interesante de este tipo de diagramas es el correspondiente a los equilibrios entre una sal y dos disolventes líquidos mutuamente solubles, como se representa en la figura 10.7.4.

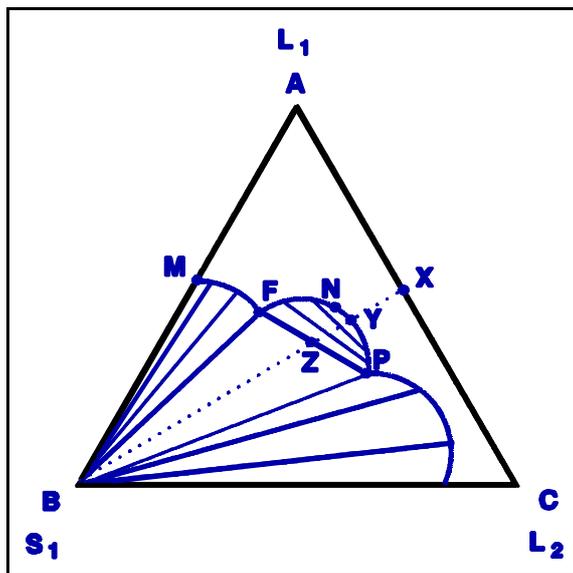


Figura 10.7.4

diente al sistema H_2O , K_2CO_3 , CH_3OH .

El sistema se caracteriza por la existencia de la región central de dos líquidos **FNP**, que rompe la miscibilidad total de L_1 y L_2 como consecuencia de la entrada del sólido S_1 . Si tomamos una mezcla binaria **X** de los dos líquidos y le vamos añadiendo sólido S_1 , el punto representativo del estado del sistema se desplazará según la recta **XYZB**. Inicialmente se tendrá una disolución homogénea. Al llegar a **Y** se separan dos líquidos, y en **Z** se alcanza la saturación en S_1 , de forma que coexisten los dos líquidos **F** y **P** y el sólido S_1 . El líquido **P** es más rico en L_2 , mientras que **F** es más rico en L_1 . Este procedimiento se utiliza en la práctica para separar un disolvente orgánico de una mezcla con agua. Un ejemplo típico de un diagrama sal-alcohol-agua es el correspondiente

§ 10.8.- Sistemas con tres fases sólidas

Para terminar el estudio de los sistemas ternarios, vamos a considerar el caso en el que pueden coexistir fases sólidas y líquido. El tipo de diagrama aplicable resulta muy interesante en la investigación de aleaciones y productos cerámicos y refractarios. Supondremos que los tres componentes son totalmente insolubles en estado sólido, de forma que las únicas fases sólidas posibles son las constituidas por los componentes **1**, **2** y **3** puros. La figura 10.8.1 representa el diagrama tridimensional de este tipo de sistemas, en el que además de las composiciones se ha dibujado la influencia de la temperatura, lo que da una idea global de su comportamiento a presión constante.

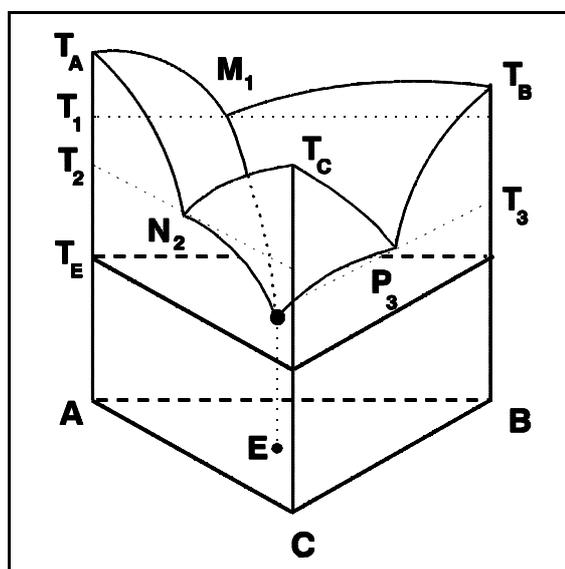


Figura 10.8.1

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

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

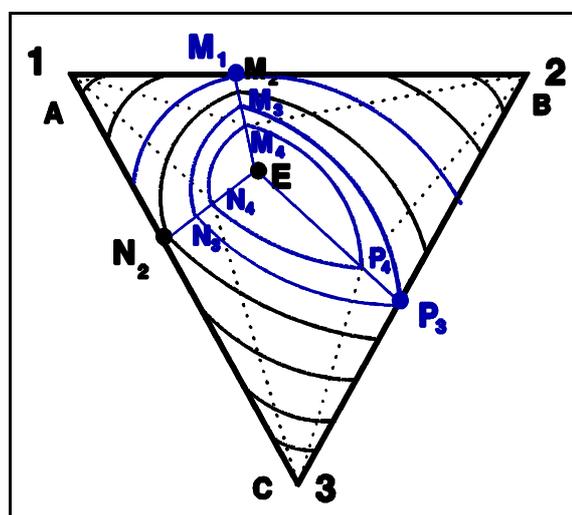


Figura 10.8.2

Para la representación de estos sistemas, como es habitual, se utilizan diagramas planos sobre los que se proyectan sucesivas secciones del diagrama tridimensional por planos $T=cte.$, tal como se representa en la figura 10.8.2. Obsérvese que se trata de un diagrama triangular enteramente análogo a los ya vistos, con la particularidad de incorporar información correspondiente a distintas temperaturas y que se ha dibujado con un vértice hacia abajo (en lugar de un lado hacia abajo) para establecer la

correspondencia visual con el diagrama de la figura 10.8.1.

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

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

CAPÍTULO 11

DISOLUCIONES IÓNICAS

§ 11.1.- Generalidades

Como indica su nombre, el rasgo característico de las disoluciones iónicas es la existencia en ellas de sustancias disociadas en *iones*, total o parcialmente. Dado que los iones poseen *carga eléctrica*, estas disoluciones presentan ciertas peculiaridades:

Como los iones se desplazan bajo la acción de campos eléctricos, las disoluciones iónicas poseen una *conductancia eléctrica* apreciable.

- Como los iones se desplazan bajo la acción de campos eléctricos, las disoluciones iónicas poseen una *conductancia eléctrica* apreciable.
- Tanto la disociación iónica como las fuerzas electrostáticas que actúan entre los iones provocan importantes *desviaciones respecto del comportamiento ideal*.
- La existencia de especies químicas cargadas eléctricamente hace posible la conversión electroquímica de energía mediante *pilas galvánicas*.

En este capítulo y los dos siguientes vamos a investigar por separado cada uno de estos temas. Hay que advertir que el primero de ellos quedaría fuera, en rigor, del dominio de la Termodinámica, ya que se refiere a fenómenos de transporte, de carácter cinético. Esto no obstante, para el estudio termodinámico de las disoluciones iónicas es preciso un conocimiento previo de sus propiedades, la más característica de las cuales es la conducción eléctrica. Por ello la vamos a estudiar brevemente en este capítulo.

Las sustancias que se disocian en iones se denominan *electrólitos*. En consecuencia, los términos "disolución iónica" y "disolución electrolítica" son equivalentes. Reciben el nombre de *electrodos* los dispositivos que establecen la conexión eléctrica entre la disolución y un circuito eléctrico externo. En el seno de la disolución, la electricidad es transportada por *iones*, mientras que en el circuito eléctrico lo será por *electrones*. Esto obliga a que se produzcan en los electrodos unos procesos de *oxidación-reducción*, o de intercambio de electrones entre los iones y el circuito externo, para la formación o la descarga de iones. Hay que distinguir entre la

conducción iónica o electrolítica, que es la que se produce en las disoluciones iónicas, y la *conducción electrónica o metálica*, que tiene lugar en el circuito externo.

Se llama *cuba o célula electrolítica* a todo sistema electroquímico en el que se produzca *conducción iónica* bajo la acción de una diferencia de potencial eléctrico aplicada entre dos electrodos. Recíprocamente, se denomina *pila galvánica* aquel sistema electroquímico que provoca el paso de corriente en el circuito externo a consecuencia de un proceso físicoquímico que tiene lugar dentro de ella. La cuba electrolítica recibe energía del circuito; la pila galvánica, en cambio, la cede al circuito.

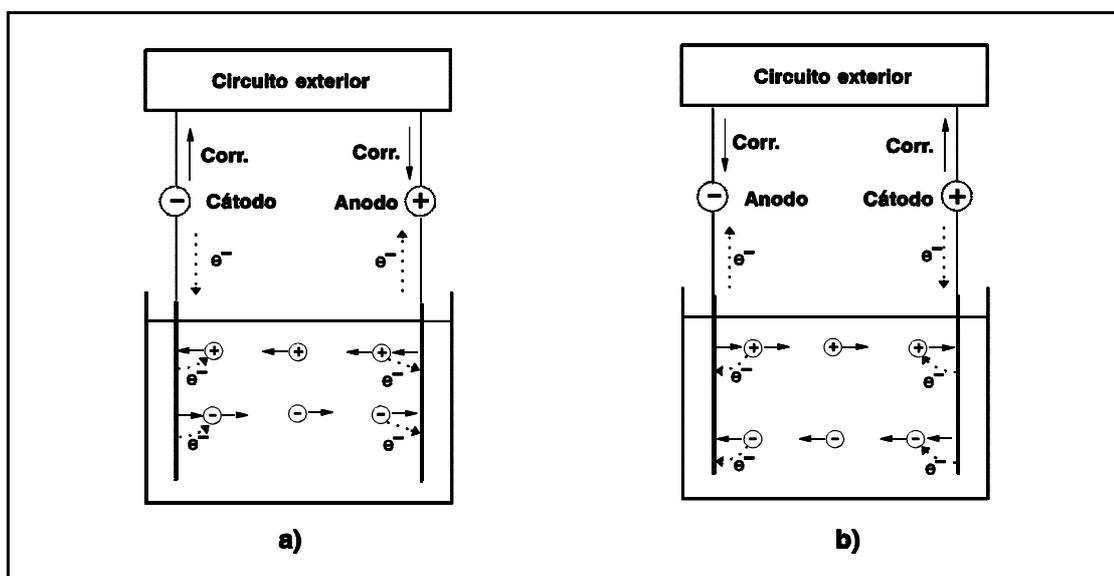


Figura 11.1.1

Como es sabido, los *iones positivos* se llaman *cationes* y los *iones negativos*, *aniones*. Se designa *ánodo* el electrodo hacia el que se desplazan los *aniones*, y *cátodo* aquél hacia el que lo hacen los *cationes*. En la figura 11.1.1 a) se aprecia que, *en una cuba electrolítica, el electrodo positivo funciona como ánodo y el negativo lo hace como cátodo*. En cambio, *en una pila galvánica, el electrodo positivo actúa como cátodo y el negativo como ánodo*, según indica la figura 11.1.1 b). En el *cátodo* se produce una *reducción*, tal como formación de aniones o descarga de cationes. En el *ánodo* tiene lugar, por el contrario, una *oxidación* (descarga de aniones o formación de cationes). Hay que observar que la posición de los polos + y - se mantiene y que sólo se invierte el sentido de los procesos desarrollados.

¿Por qué se disocian los electrólitos tan fácilmente en iones al disolverse y, por el contrario, suele ser tan difícil descomponerlos en sus elementos si no están disueltos? Puede considerarse, por ejemplo, un cristal iónico tal como el NaCl. Es sabido que todo cristal de esa naturaleza está formado por iones y que debe su estabilidad a las fuerzas electrostáticas que actúan entre éstos. Cuando el cristal se introduce en un medio de constante dieléctrica elevada, como el agua, las fuerzas electrostáticas interiónicas sufren una importante disminución, ya que

la constante dieléctrica aparece en el denominador de la *ley de Coulomb*: $f = qq'/(4\pi\epsilon r^2)$, y la estructura cristalina se desmorona. El agua debe su alta constante dieléctrica al carácter polar de sus moléculas, que son atraídas por los iones del cristal, rodeándolos completamente y separándolos de los demás. En general, cuando un cristal iónico entra en contacto con un disolvente polar, sus iones se *solvatan* (o se *hidratan*, en el caso del agua) al disolverse.

Existen también electrólitos *no iónicos*, que *se ionizan* al reaccionar con un disolvente apropiado. Tal cosa ocurre, por ejemplo, al **HCl**, cuyo enlace es de carácter predominantemente covalente. En condiciones ordinarias se encuentra en estado gaseoso y, si entra en contacto con agua o amoníaco, forma iones H_3O^+ o NH_4^+ , y **Cl**. En estos casos, más que un proceso meramente físico de disolución, se produce una reacción química de *ionización*. Volveremos sobre esto en el próximo capítulo, pero ahora nos basta con resaltar la existencia de *disolventes ionizantes*, que provocan la formación de iones a partir de sustancias en las que no existían como tales previamente. Estas mismas sustancias formarán disoluciones no iónicas con otros disolventes que no tengan ese carácter, que serán, por lo general, no polares.

Sabemos que un mol de iones de valencia **z** (o ión-gramo) transporta una carga Nze , si representamos por **N** la *constante de Avogadro* y por **e** la carga del electrón. En los cálculos suele ser conveniente manejar cantidades de materia que tengan una misma carga. Para este fin se define el *equivalente* (o equivalente-gramo) como un ión-gramo dividido por su valencia. A consecuencia de esta definición, la carga de todo equivalente es igual al producto Ne , que es, evidentemente, una *constante universal*, llamada *constante de Faraday* \mathcal{F} . En el S.I., su valor es $9,64846 \times 10^4 \text{C equiv}^{-1}$. Se llama *faraday* una cantidad de electricidad igual a la constante de Faraday multiplicada por un equivalente. Su valor numérico es igual al anterior, pero la unidad es simplemente culombio, en vez de culombio/equivalente. De acuerdo con todo esto, podemos concluir que *el paso de un faraday por una cuba electrolítica produce la formación o la descarga de un equivalente en cada electrodo*.

En todo electrólito hay siempre un mismo número de equivalentes de cada especie iónica. En los electrólitos uni-univalentes, tal como el NaCl, ese número es la unidad. Para otras valencias, puede tomar diversos valores. En el Na_2SO_4 y el CaCO_3 , por ejemplo, es igual a 2 y en el Al_2O_3 a 6.

§ 11.2.- Conducción iónica

Consideremos una célula electrolítica perfectamente cilíndrica, de sección transversal **A** y distancia **l** entre electrodos, tal como se dibuja en la figura 11.2.1. De acuerdo con la *ley de Pouillet*, ya conocida, su resistencia será

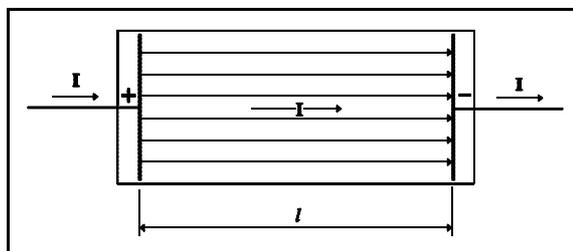


Figura 11.2.1

$$R = \frac{\rho l}{A} = \frac{l}{\kappa A}, \quad (11.2.1)$$

en donde ρ representa la *resistividad* de la disolución iónica y $\kappa = 1/\rho$ es su inversa, llamada *conductividad*. En el Sistema Internacional, ρ se mide en $\Omega \text{ m}$ y κ en $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, aunque a veces se expresen también en $\Omega \text{ cm}$ y $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente.

Las células o *vasos de medida* empleados en las mediciones experimentales se desvían considerablemente de esa forma tan sencilla, pero en todo caso existe una relación de proporcionalidad entre el valor de R medido y ρ o $1/\kappa$:

$$R = K\rho = K/\kappa . \quad (11.2.2)$$

El parámetro K , característico de la célula o vaso utilizado, se denomina *constante del vaso* y se expresa en m^{-1} o cm^{-1} . El procedimiento más expeditivo para determinar K consiste sencillamente en determinar la R de una disolución de κ conocida.

Se define la *conductancia* Γ como la inversa $1/R$ de la resistencia. En una célula cilíndrica, a consecuencia de (11.2.1), se verificará

$$\Gamma = \kappa A/l . \quad (11.2.3)$$

Su unidad en el S.I. es el *siemens* S , también llamado *mho* por ser el inverso del ohmio: $S = \Omega^{-1}$.

§ 11.3.- Conductancia equivalente

Si observamos la expresión (11.2.3) de la conductancia, podemos afirmar que la conductividad de una disolución es igual a la conductancia de un cubo de arista unidad. Si se aplica una diferencia de potencial unidad entre dos caras opuestas del cubo, de acuerdo con la *ley de Ohm* circulará una corriente igual a la conductividad; por tanto ésta puede ser considerada como la intensidad de la corriente eléctrica que atraviesa ese cubo bajo la acción de un campo electrostático de intensidad unidad (1 V m^{-1}). Se comprende así que la conductividad de una disolución iónica de un electrólito depende de los siguientes factores:

- Número de iones contenidos en la unidad de volumen (concentración).
- Carga eléctrica de cada ión (valencia).
- Velocidad con que se desplacen los iones bajo la acción de un campo electrostático unidad (movilidad).

Es muy fácil eliminar la influencia de los dos primeros factores, de modo que se obtenga un valor que sólo dependa del tercero, esto es de las movilidades iónicas. Para ello bastará *dividir la conductividad κ por el número de cargas elementales contenidas en la unidad de volumen*, o una cantidad proporcional a dicho número, tal como la concentración en moles por unidad de volumen multiplicada por la valencia, que es la *concentración equivalente c^** . El resultado se denomina *conductancia equivalente Λ* del electrólito:

$$\Lambda \equiv \kappa/c^* . \quad (11.3.1)$$

La conductancia equivalente se mide en $\Omega^{-1}\text{m}^2\text{equiv}^{-1}$, o también en $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{equiv}^{-1}$.

Si se miden los valores de Λ en función de c^* , se observa una correspondencia significativa entre la naturaleza del electrolito y el resultado obtenido (figura 11.3.1):

1) Electrólitos fuertes. Están totalmente disociados y su conductancia equivalente depende exclusivamente de las movilidades iónicas. A dilución infinita ($c^* = 0$), las movilidades son máximas, porque los iones se mueven libremente, sin interferir unos con otros, ni con el disolvente. Conforme aumenta c^* , las acciones entre los iones, y entre éstos y el disolvente, van intensificándose y se produce una disminución gradual de Λ .

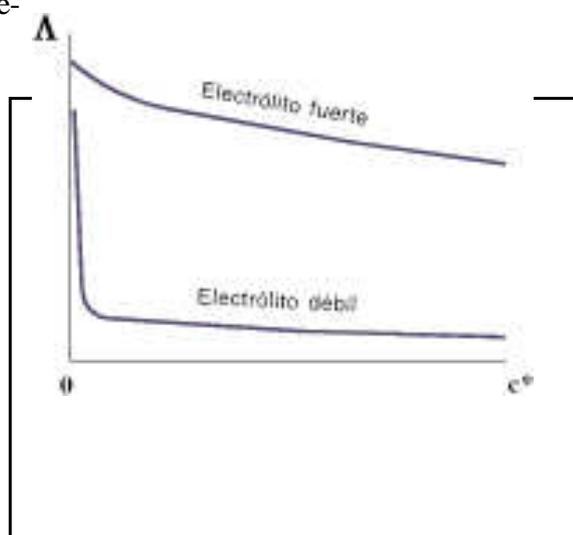


figura 11.3.1

2) Electrólitos débiles. - Se disocian parcialmente y se establece un equilibrio de ionización entre moléculas e iones. En el caso más simple, de un electrolito uni-univalente CA , se verifica

$$CA \rightleftharpoons C^+ + A^- . \quad (11.3.2)$$

Al disolver una cantidad de sustancia n de electrolito en otra n_1 de disolvente, (11.3.2) avanza hasta alcanzar el equilibrio con un cierto grado de reacción α y las cantidades de materia de los iones tendrán un mismo valor $n\alpha$ y la de electrolito restante sin disociar será $n(1-\alpha)$. Si la disolución es muy diluída, las fracciones molares respectivas serán muy aproximadamente $n\alpha/n_1$ y $n(1-\alpha)/n_1$. Además su comportamiento será prácticamente ideal y las actividades serán iguales a las fracciones molares, de modo que, de acuerdo con la *ley de acción de masas* (8.6.7),

$$\frac{(n\alpha/n_1)^2}{n(1-\alpha)/n_1} = K_a , \quad (11.3.3)$$

o también

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{n_1}{n} K_a , \quad (11.3.4)$$

que es una expresión de la *ley de dilución de Ostwald*, seguida con bastante aproximación por los electrolitos débiles muy diluídos. Cuando $n \rightarrow 0$, la fórmula (11.3.4) indica que $\alpha \rightarrow 1$, esto es que, a dilución infinita, los electrolitos débiles están completamente disociados y su conductancia

equivalente es del mismo orden de magnitud que la de los fuertes. Al aumentar la concentración, la ley de dilución de Ostwald impone una rápida disminución de α , con el consiguiente descenso en el número de iones libres por mol de electrólito disuelto; así decrece rápidamente la conductancia equivalente, tal como se aprecia en la figura 11.3.1.

En los electrólitos fuertes, la *conductancia equivalente a dilución infinita* Λ_0 se determina fácilmente por extrapolación a 0 de los valores experimentales. En los débiles no es fiable este procedimiento, dada la elevada pendiente de la curva de Λ en esa zona, que haría muy arriesgada cualquier extrapolación. Enseguida veremos como se orilla este problema.

§ 11.4.- Ley de la migración independiente

Como acabamos de ver, la conductancia equivalente a dilución infinita corresponde a una situación límite, en la que los iones están separados unos de otros por distancias infinitamente grandes. Cada ión se desplaza entonces libre de las acciones debidas a otros iones y la celda electro-lítica se puede asimilar a un circuito formado por dos resistencias en paralelo (figura 11.4.1), que representan las contribuciones, *independientes*, de ambas especies iónicas.

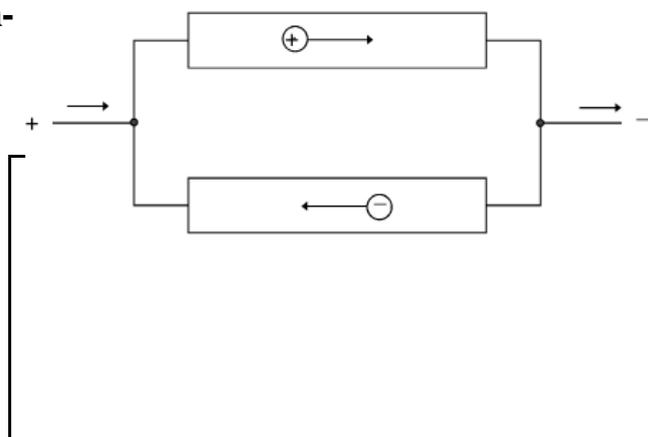


Figura 11.4.1

Como la conductancia resultante de un circuito de este tipo es la suma de las de las dos ramas, si nos referimos a un equivalente podemos escribir

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (11.4.1)$$

λ_0^+ y λ_0^- se denominan *conductancias iónicas equivalentes a dilución infinita*. (11.4.1) es la expresión de la *ley de la migración independiente*, debida a *Kohlrausch*. Aunque en rigor se satisface sólo a dilución infinita, proporciona una excelente aproximación en disoluciones bastante diluídas.

A consecuencia de esta ley, puede afirmarse que la diferencia entre las Λ_0 de dos electrólitos que tengan un ión común es independiente de la naturaleza de éste. Por ejemplo, la diferencia entre las Λ_0 del NaCl y el KCl es la misma que entre las del NaNO₃ y el KNO₃.

Una aplicación frecuente de la ley de Kohlrausch consiste en la determinación del valor de la Λ_0 de un electrólito **AB**, conocidos los correspondientes a los electrólitos **AM**, **NB** y **NM**, ya que se comprueba fácilmente que

$$\Lambda_0(\text{AB}) = \Lambda_0(\text{AM}) + \Lambda_0(\text{NB}) - \Lambda_0(\text{NM}) . \quad (11.4.2)$$

Esta relación es muy útil cuando **AB** es un electrólito débil, cuya Λ_0 no puede ser determinada por extrapolación, si **AM**, **NB** y **NM** son, por el contrario, electrólitos fuertes.

§ 11.5.- Números de transporte

Es evidente que la ecuación (11.4.1) no es suficiente para determinar las dos conductancias iónicas equivalentes a partir de sólo Λ_0 . Hace falta una condición más, que determine cómo se reparte el flujo de corriente entre las dos especies iónicas. Para ello se define el *número de transporte* de una especie iónica como *la fracción de corriente eléctrica que transporta*. Si recordamos la *ley de Kohlrausch* y la figura 11.4.1, las corrientes transportadas por cada especie son proporcionales a sus respectivas conductancias iónicas equivalentes, luego los números de transporte t_0^+ y t_0^- han de verificar

$$\left. \begin{aligned} t_0^+ &= \lambda_0^+ / \Lambda_0 \\ t_0^- &= \lambda_0^- / \Lambda_0 \end{aligned} \right\} \quad (11.5.1)$$

Se debe a Hittorf un método para la determinación experimental de los números de transporte. Su fundamento va a ser muy útil para ilustrar cómo se compaginan los procesos de transporte iónico con los de formación y descarga de iones en los electrodos. Vamos a desarrollarlo sobre un ejemplo. Consideremos una disolución de un cierto electrólito. Supondremos que el número de transporte catiónico es el doble que el aniónico, esto es $t_0^+ = 2t_0^-$. Para estudiar los

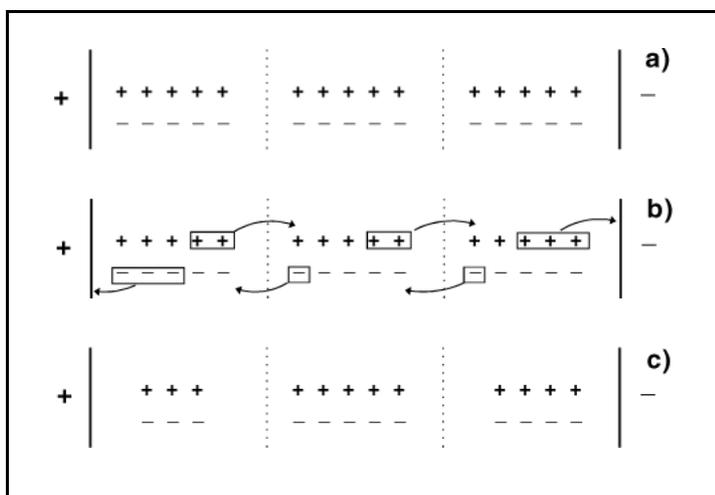


Figura 11.5.1

fenómenos que se producen con el paso de corriente eléctrica, dividiremos mentalmente en tres zonas al espacio contenido entre los electrodos, tal como se indica en la figura 11.5.1 a). Si hacemos pasar tres faradays por la cuba, todo plano paralelo a los electrodos será atravesado por tres equivalentes, dos del catión y uno del anión en sentidos contrarios, según se aprecia en la figura 11.5.1 b). Además se descargarán tres equivalentes de anión sobre el ánodo y otros tres equivalentes de catión sobre el cátodo. Terminado el proceso, quedarán las cosas de la forma representada en la figura 11.5.1 c): la zona central queda inalterada, la zona anódica ha perdido dos equivalentes de electrólito y la catódica ha perdido uno.

Este experimento pone de manifiesto cómo reaccionan sobre los electrodos iguales cantidades de materia, determinadas por la cantidad de electricidad, la cual puede repartirse desigualmente, en cambio, entre las dos especies iónicas que la transportan. Cuando se producen procesos análogos en los dos electrodos, toda desigualdad en los números de transporte provoca alteraciones diferentes en las concentraciones de las zonas extremas de la celda, manteniendo la neutralidad eléctrica. En el ejemplo considerado, se producen disminuciones en la misma proporción 2/1 que los números de transporte.

CAPÍTULO 12

EQUILIBRIOS IÓNICOS

§ 12.1.- Introducción

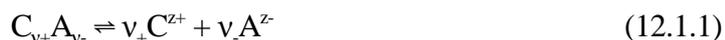
A los equilibrios en que intervienen iones es aplicable todo cuanto se expuso en el capítulo 8, válido en todos los casos. Ahora bien, los equilibrios iónicos presentan unas particularidades que justifican un desarrollo específico, dentro del marco general ya establecido.

Pueden distinguirse tres grandes familias de equilibrios iónicos, todos ellos conocidos:

- De intercambio de electrones. Son éstos los equilibrios de *oxidación-reducción*, o *Redox*, a los que nos referiremos en el próximo capítulo.
- De intercambio de protones. Se trata de los equilibrios *ácido-base* según *Brønsted* y *Lowry*, que revisaremos en este capítulo.
- De intercambio de iones. Son posibles muchos casos. De entre ellos, nos limitaremos a considerar en este capítulo el *equilibrio de solubilidad*.

Como ya se advirtió en el § 11.1, la *disociación iónica* y las *acciones electrostáticas* entre partículas cargadas dan lugar a fuertes *desviaciones respecto del comportamiento ideal*, que requieren un tratamiento singular. A ese tema dedicaremos el § 12.2.

Por último, vamos a discutir un hecho que se presenta siempre que se manejan electrólitos. Es éste la condición de *neutralidad eléctrica*, que se puede expresar de muchas formas. Si consideramos, por ejemplo, un electrólito $C_{v_+}A_{v_-}$ formado por cationes C^{z_+} , de valencia z_+ positiva y aniones A^{z_-} , de valencia z_- negativa, se disociará como sigue:



y tendrá que verificarse

$$v_+z_+ + v_-z_- = 0, \quad (12.1.2)$$

que expresa que la carga eléctrica resultante del electrólito es nula y que la carga resultante

aportada a la disolución también lo es. En general, si hay en disolución n_i iones-gramo de la especie genérica i , cuya valencia es z_i , se cumplirá la condición

$$\sum_i n_i z_i = 0, \quad (12.1.3)$$

que indica que la suma algebraica de equivalentes (positivos o negativos) en disolución ha de ser nula y, por tanto, la carga eléctrica total de la disolución es nula. Si dividimos por la masa del disolvente, llegamos a una expresión análoga referida a las molalidades m_i :

$$\sum_i m_i z_i = 0. \quad (12.1.4)$$

Debido a la condición de neutralidad eléctrica, toda disolución de n especies iónicas distintas, más el disolvente, tiene n y no $n+1$ componentes independientes. La única forma que tenemos, por ahora, de alterar el contenido iónico de una disolución es mediante la adición o sustracción de electrólitos $C_{v+}A_{v-}$, que han de satisfacer la condición (12.1.2). No es posible, pues, modificar libremente la cantidad de materia n_i de sólo una especie iónica aislada.

§ 12.2.- Actividades iónicas

Para simplificar los cálculos, consideraremos inicialmente disoluciones de *electrólitos fuertes*, que se ionizan totalmente. Más adelante extenderemos el tratamiento a los electrólitos débiles sin más que introducir el equilibrio de ionización.

Al disolver dn moles de un electrólito fuerte $C_{v+}A_{v-}$, se disociará totalmente y dará lugar a las siguientes cantidades de iones C^{z+} y A^{z-} :

$$\left. \begin{array}{l} dn_+ = v_+ dn \\ dn_- = v_- dn \end{array} \right\} \quad (12.2.1)$$

y, si el proceso tiene lugar a temperatura y presión constantes y aplicamos (5.3.9), la entalpía libre de la disolución experimentará el cambio elemental

$$dG = \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- = (v_+ \mu_+ + v_- \mu_-) dn, \quad (12.2.2)$$

supuesto que se conocen los potenciales químicos μ_+ y μ_- de los iones. También podemos escribir, sin considerar la ionización,

$$dG = \mu dn, \quad (12.2.3)$$

en donde μ es el potencial químico del electrólito $C_{v+}A_{v-}$. Al comparar (12.2.2) y (12.2.3), vemos que ha de ser

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (12.2.4)$$

Podemos avanzar un paso más e introducir las actividades. De acuerdo con (8.4.7), escribiremos

$$\left. \begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT \ln a_- \end{aligned} \right\} \quad (12.2.5)$$

y

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (12.2.6)$$

Si aplicamos (12.2.5) a (12.2.4),

$$\begin{aligned} \mu &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- = \dots \\ &\dots = \mu^\circ + RT \ln (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \end{aligned} \quad (12.2.7)$$

y, al comparar con (12.2.6),

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \quad (12.2.8)$$

que relaciona la actividad del electrólito con las iónicas.

Hay que advertir aquí que, como ya se ha indicado, es imposible alterar arbitrariamente la cantidad de materia de una especie iónica cualquiera sin que sufra un cambio equivalente la de otra u otras de carga contraria. Las ecuaciones (12.2.5) son, por tanto, puras ficciones teóricas si se las considera independientemente. Lo único viable experimentalmente es la variación simultánea de dn_+ y dn_- , determinadas por (12.2.1) en función de dn . Las ecuaciones (12.2.4) y (12.2.8) sirven, de momento, para relacionar unos potenciales químicos y actividades iónicas ficticios con μ y a , que son las únicas magnitudes medibles experimentalmente. Como vamos a ver enseguida, es muy conveniente en la práctica referirse a los iones *en conjunto*, en vez de hacerlo al electrólito. Cada mol de electrólito $C_{\nu_+} A_{\nu_-}$ da lugar a

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (12.2.9)$$

iones-gramo en disolución. Podemos, entonces, definir un *potencial químico iónico medio* μ_\pm mediante

$$\nu \mu_\pm \equiv \mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (12.2.10)$$

con lo que (12.2.3) se convierte en

$$dG = \nu \mu_\pm dn = \mu_\pm dn_{\text{iones}} \quad (12.2.11)$$

ya que la diferencial dn_{iones} del número total de iones-gramo verifica

$$dn_{\text{iones}} = v_+ dn + v_- dn = v dn . \quad (12.2.12)$$

También podemos introducir la *actividad iónica media* a_{\pm} como sigue:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln(a^{1/\nu}) = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln a_{\pm} , \quad (12.2.13)$$

en donde se define

$$a_{\pm}^{\nu} \equiv a = a_+^{v_+} a_-^{v_-} . \quad (12.2.14)$$

Las expresiones (12.2.10) y (12.2.14) definen μ_{\pm} y a_{\pm} en función de μ y a . Las funciones iónicas medias son, por tanto, determinables experimentalmente.

§ 12.3.- Coeficientes de actividad iónicos

En el § 8.5 d) se vió que, para los solutos de una disolución, se toma el *estado normal referido a dilución infinita*. Con ese convenio, el potencial químico μ_i de un soluto genérico i vendrá determinado por

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \gamma_i x_i , \quad (12.3.1)$$

en donde el coeficiente de actividad γ_i verificará, según (8.5.7),

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} (a_i/x_i) = 1 \quad (12.3.2)$$

y el potencial químico normal, según (8.5.8),

$$\mu_i^{\circ} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) . \quad (12.3.3)$$

La escala de actividades y coeficientes de actividad así establecidos reciben el calificativo de *racionales*.

Habitualmente se suele preferir referirse a las *molalidades* en vez de las fracciones molares. En tal caso se establece una *escala práctica de actividades*, en la que el potencial químico μ_i de un soluto genérico i vendrá determinado por

$$\mu_i = \mu_i^{\text{mo}} + RT \ln (\gamma_i' m_i / m_0) . \quad (12.3.4)$$

En esta fórmula, m_0 representa la molalidad unidad, o unidad de molalidad, que se introduce para lograr que el nuevo *coeficiente de actividad práctico* γ_i' sea un puro número, análogamente al

racional γ_i . El cociente $\mathbf{m}_i/\mathbf{m}_o$ no es más que el número que mide \mathbf{m}_i cuando se toma \mathbf{m}_o como unidad. El coeficiente de actividad γ_i' verificará ahora

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i' = \lim_{m_i \rightarrow 0} [a_i / (m_i/m_o)] = 1 \quad (12.3.5)$$

y el potencial químico normal,

$$\mu_i^{mo} = \lim_{m_i \rightarrow 0} [\mu_i - RT \ln(m_i/m_o)] . \quad (12.3.6)$$

Investiguemos la relación existente entre los coeficientes de actividad racional y práctico. Si la disolución es bastante diluída, será

$$m_i = n_i / (n_i M_1) \approx x_i / M_1 , \quad (12.3.7)$$

en donde \mathbf{n}_1 y \mathbf{M}_1 representan, respectivamente, la cantidad de sustancia y la masa molar del disolvente. A consecuencia de (12.3.7), podemos también escribir

$$m_i/m_o \approx x_i / (m_o M_1) = \alpha x_i , \quad (12.3.8)$$

si representamos $1/(m_o M_1)$ por α . Al aplicar este resultado a (12.3.6) y tener presente (12.3.3), se obtiene

$$\begin{aligned} \mu_i^{mo} &= \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) - RT \ln \alpha = \dots \\ &\dots = \mu_i^\circ - RT \ln \alpha. \end{aligned} \quad (12.3.9)$$

Cuando se aplica este resultado en (12.3.4), resulta

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ - RT \ln \alpha + RT \ln \alpha + RT \ln \gamma_i' x_i = \dots \\ &\dots = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i' x_i . \end{aligned} \quad (12.3.10)$$

Finalmente, de la comparación de (12.3.10) y (12.3.1) se infiere que $\gamma_i' = \gamma_i$. Por lo tanto, *en disoluciones diluídas son iguales los coeficientes de actividad práctico y racional*, de modo que podrá suprimirse el acento de γ_i' .

Para los solutos iónicos se emplea siempre la escala práctica, pero hay que recordar que las desviaciones de tales solutos respecto del comportamiento ideal se deben primordialmente a las interacciones electrostáticas entre *todas* las especies en disolución. Por este motivo, los límites que aparecen en las fórmulas (12.3.5) y (12.3.6) han de tomarse cuando tienden a **0** *todas las molalidades* y no sólo la del soluto **i** concreto a que se refieran.

Volvamos al electrólito $\mathbf{C}_{v+}\mathbf{A}_{v-}$ considerado en el § 12.2. Las actividades iónicas verificarán

$$\left. \begin{aligned} a_+ &= \gamma_+ m_+ / m_0 \\ a_- &= \gamma_- m_- / m_0 \end{aligned} \right\} \quad (12.3.11)$$

y, de acuerdo con (12.2.14),

$$a = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-} m_+^{\nu+} m_-^{\nu-} / m_0^{\nu}. \quad (12.3.12)$$

Ahora bien, a consecuencia de (12.2.1),

$$\left. \begin{aligned} m_+ &= \nu_+ m \\ m_- &= \nu_- m \end{aligned} \right\} \quad (12.3.13)$$

y al sustituir en (12.3.12),

$$a = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-} \nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-} (m/m_0)^{\nu}. \quad (12.3.14)$$

Apliquemos este resultado a una disolución tan diluída que los coeficientes de actividad sean aproximadamente iguales a la unidad. La ecuación (12.3.14) indica que la actividad **a** del electrólito será proporcional a **m**^ν. Este hecho, debido a la disociación iónica, provoca una desviación radical respecto de lo que ocurriría de no haber disociación. Por ejemplo, la *ley de Henry* aplicada a un electrólito uni-univalente gaseoso (tal como el HCl), en el que **ν** = **2**, mostraría que *la presión de equilibrio es proporcional al cuadrado de su concentración*.

La ecuación (12.3.14) pone de manifiesto la conveniencia de manejar la *actividad iónica media*, que sí sería proporcional a **m**. En general, si se define un *coeficiente de actividad iónico medio* γ_{\pm} mediante la fórmula

$$\gamma_{\pm}^{\nu} \equiv \gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-}, \quad (12.3.15)$$

de (12.3.14) se llega a

$$a_{\pm} = (\nu_+^{\nu+} \nu_-^{\nu-})^{1/\nu} \gamma_{\pm} (m/m_0), \quad (12.3.16)$$

que es la que se emplea más corrientemente.

§ 12.4.- Teoría de las actividades iónicas

Una vez tomada en cuenta la ionización, la causa fundamental de las desviaciones respecto del comportamiento ideal, prevaleciente en las disoluciones de electrólitos, es la existencia de fuerzas electrostáticas entre los iones. Las fuerzas intermoleculares que actúan en las disoluciones no iónicas tienen un alcance muy corto (generalmente son proporcionales a $1/r^7$). A esto se debe que su efecto sea importante sólo cuando las moléculas estén muy próximas unas

a otras, a concentraciones elevadas. Cuando estas disoluciones están moderadamente diluídas, las fuerzas son muy pequeñas y el comportamiento de los solutos se aproxima al ideal. Las fuerzas interiónicas, por el contrario, son de largo alcance (ley de Coulomb, proporcionales a $1/r^2$) y para poder despreciarlas hay que reducir muchísimo más las concentraciones.

La *teoría de Debye y Hückel* se basa en la hipótesis de que la única causa de que los iones se desvíen del comportamiento ideal es la *interacción electrostática* entre los iones. Estas fuerzas dependen sólo del valor de las cargas de los iones y de sus posiciones en el espacio, pero no de su naturaleza química. El coeficiente de actividad de una cierta especie iónica experimentará prácticamente la misma alteración si se varía su concentración que si se altera en la misma cuantía la concentración de otros iones de igual carga. Esta idea se recoge cuantitativamente en la noción de *fuerza iónica I* de una disolución, que se define como sigue:

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 . \quad (12.4.1)$$

La suma se extiende a todas las especies iónicas existentes en la disolución. La fuerza iónica **I** es una suma ponderada de las molalidades iónicas, con factores de ponderación iguales al cuadrado de sus valencias. Los iones polivalentes dan, por tanto, contribuciones a la fuerza iónica bastante más importantes que los monovalentes. Es fácil calcular la aportación de un electrólito dado, de molalidad **m**, a la fuerza iónica. Si es 1-1-valente, es **I = m**; si es 1-2-valente, resulta **I = 3m**; si es 2-2-valente, **I = 4m**; si es 1-3-valente, **I = 6m**; si es 2-3-valente, **I = 15m**; etc... Se aprecia que el efecto de un electrólito sobre la fuerza iónica depende fuertemente de las valencias de los iones que lo forman.

Para una disolución acuosa diluída, a 25°C, la teoría de Debye y Hückel demuestra que el logaritmo decimal del coeficiente de actividad de una especie iónica dada **i** verifica la siguiente expresión numérica aproximada:

$$-\log \gamma_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} , \quad (12.4.2)$$

que suele ser satisfactoria para **I < 0,1 mol kg⁻¹**. Esta expresión se denomina *Ley límite de Debye y Hückel*. Para valores menores de la fuerza iónica, se puede utilizar la expresión simplificada

$$-\log \gamma_i \approx 0,5 z_i^2 \sqrt{I} . \quad (12.4.3)$$

Con la ayuda de estas expresiones teóricas se puede determinar fácilmente la γ_{\pm} de un electrólito fuerte diluído, que es la magnitud verificable experimentalmente. En efecto, mediante (12.4.2) y (12.3.15) se obtiene

$$\begin{aligned}
 -\log\gamma_{\pm} &= -\frac{1}{\nu}(v_+ \log\gamma_+ + v_- \log\gamma_-) = \dots \\
 \dots &= \frac{1}{\nu} \cdot \frac{0,5\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) .
 \end{aligned}
 \tag{12.4.4}$$

Pero con la ayuda de (12.1.2) se deduce

$$\left. \begin{aligned}
 v_+ z_+^2 &= v_+ z_+ z_+ = v_+ |z_+| |z_+| \\
 v_- z_-^2 &= v_- |z_-| |z_-| = v_- z_+ |z_-|
 \end{aligned} \right\}
 \tag{12.4.5}$$

y, al sustituir en (12.4.4),

$$-\log\gamma_{\pm} = \frac{0,5 z_+ |z_-| \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} .
 \tag{12.4.6}$$

Esta expresión es la que se emplea usualmente, junto con la (12.3.16) de la \mathbf{a}_{\pm} , para electrólitos fuertes en disoluciones acuosas de fuerza iónica baja.

Hasta ahora nos hemos referido a electrólitos fuertes. En disoluciones de *electrólitos débiles* habrá que tener presente que la ionización es sólo parcial y que se establecerá un equilibrio del tipo (12.1.1). Por aplicación de la L.A.M., tal como se indicó en el § 8.9 para equilibrios no ideales, se determinan el *grado de ionización* y el coeficiente de actividad iónico medio γ_{\pm} , con lo que el problema queda virtualmente resuelto.

§ 12.5.- Equilibrios ácido-base

Según las conocidas definiciones de *Brønsted* y *Lowry*, se denomina *ácido* a toda especie química cuya molécula puede *ceder un protón* y *base* a aquella cuya molécula puede *aceptar un protón*. De acuerdo con estas definiciones, a cada ácido ha de corresponder una base (su conjugada) y recíprocamente, de modo que se produzca la reacción



Forman *pares ácido-base conjugados*, por ejemplo: H_2O y OH^- , H_3O^+ y H_2O , NH_4^+ y NH_3 , etc...

Recordaremos que los ácidos y bases pueden reaccionar intercambiando un protón, dando origen a sus conjugados respectivos. Si, en general, representamos por \mathbf{a} y \mathbf{b} el ácido y la base de un par conjugado, un ácido \mathbf{a}_1 reaccionará con una base \mathbf{b}_2 de otro par como sigue:



El ácido \mathbf{a}_1 da lugar a su base conjugada \mathbf{b}_1 y la base \mathbf{b}_2 a su ácido conjugado \mathbf{a}_2 .

Como es sumamente improbable que puedan existir protones libres en disolución, para que una sustancia pueda manifestar su carácter ácido o básico es preciso que el disolvente actúe frente a ella como base o como ácido. Hay cuerpos que pueden funcionar indistintamente como ácido o como base y reciben el nombre de *anfólitos*. Dos moléculas de un anfólito pueden intercambiar un protón de la forma siguiente, por ejemplo, que corresponde al caso del agua:



Si el agua se encuentra en gran exceso, que es lo usual, su actividad será muy aproximadamente igual a la unidad y, al aplicar la L.A.M. al equilibrio (12.5.3) resulta

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \approx a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w \quad (12.5.4)$$

K_w se denomina *producto iónico* del agua. En disoluciones de muy baja fuerza iónica se pueden sustituir las actividades iónicas por sus respectivas molalidades, que es lo que se hace en los tratamientos elementales de este asunto. El producto iónico sólo se altera al cambiar la temperatura del sistema.

Todo par ácido-base puede reaccionar con un anfólito de dos formas distintas. En el caso de que el anfólito sea el agua, serán posibles las dos reacciones siguientes:



Si sumamos estas dos ecuaciones, obtenemos la (12.5.3), luego si representamos por K_a y K_b las constantes de equilibrio de (12.5.5) y (12.5.6), llamadas respectivamente *constantes de ionización* de \mathbf{a} y \mathbf{b} , de acuerdo con (8.6.11) se verificará

$$K_a K_b = K_w \quad (12.5.7)$$

Para los equilibrios (12.5.5) y (12.5.6), si la actividad del agua se sigue suponiendo muy aproximadamente igual a la unidad, de acuerdo con la L.A.M., satisfarán las siguientes condiciones:

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\mathbf{b}}}{a_{\mathbf{a}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\mathbf{b}}}{a_{\mathbf{a}}} = K_a \quad (12.5.8)$$

y

$$\frac{a_a a_{OH^-}}{a_{H_2O} a_b} \approx \frac{a_a a_{OH^-}}{a_b} = K_b . \quad (12.5.9)$$

Al multiplicar estas dos expresiones, resulta la (12.5.4) del equilibrio de ionización del agua, como había de suceder.

La *fuerza* de un ácido o de una base se pueden medir por su respectiva constante de ionización K_a o K_b . Según señala (12.5.7), la fuerza de un ácido o de una base es inversamente proporcional a la de su base o ácido conjugados y depende del disolvente en que actúe.

Se define el **pH** de una disolución acuosa como *el logaritmo decimal, cambiado de signo, de la actividad del ión hidronio*:

$$(12.5.10)$$

Análogamente, se define el **pK** de una reacción como *el logaritmo decimal, cambiado de signo, de su constante de equilibrio*. Por aplicación de estas definiciones, al tomar logaritmos en (12.5.7) y (12.5.8), se obtienen

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad (12.5.11)$$

y

$$pH = pK_a - \log \frac{a_a}{a_b} . \quad (12.5.12)$$

Esta última es la *ecuación de Hasselbach*, que se ha de satisfacer para cada par ácido-base existente en una disolución.

La ecuación de Hasselbach tiene muchas aplicaciones en el estudio de equilibrios ácido-base. Vamos a considerar muy brevemente las dos más significativas, ya conocidas por Química General.

a) **Indicadores**. Si se agrega una cantidad muy pequeña de un ácido o una base a una cierta disolución, se producirá la reacción (12.5.1), dando lugar a su base o su ácido conjugados, hasta que la relación a_a/a_b , entre las actividades respectivas satisfaga la ecuación (12.5.12). Así pues, el reparto entre las formas ácido y base en equilibrio dependerá del **pH** de la disolución y del **pK_a** del par correspondiente. Si las dos formas tienen colores diferentes, el color resultante será función del reparto entre ambas y la sustancia añadida actuará como *indicador* del **pH** de la disolución.

b) Disoluciones amortiguadoras. Si en una disolución existe un par ácido-base en gran exceso respecto de los demás solutos, el cociente a_a/a_b no se verá afectado apenas por los procesos que se produzcan en ella. La ecuación de Hasselbach (12.5.12) indica que el **pH** de la disolución quedará determinado por la K_a del par y el cociente a_a/a_b y permanecerá, por tanto, prácticamente inalterado. Por eso recibe el nombre de *disolución amortiguadora*. Si $a_a = a_b$, será **pH = pK_a**.

En agua pura han de ser iguales las concentraciones de H_3O^+ y OH^- , puesto que sólo se pueden originar mediante la reacción (12.5.3). A **25 °C** resultan ser muy aproximadamente iguales a $10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$ y, como en esas circunstancias la fuerza iónica es bajísima, las actividades iónicas serán iguales a 10^{-7} (la medida de las molalidades) y el **pH** será igual a **7**. Cuando existan pares ácido-base en disolución, las concentraciones de H_3O^+ y OH^- dejarán de ser iguales y el **pH** de la disolución se desviará de **7** en uno u otro sentido.

En las ecuaciones (12.5.5) a (12.5.12) se contienen todos los fundamentos de los equilibrios ácido-base. Por razones históricas, los tratamientos tradicionales suelen ser más dispersos y complicados. Los indicadores y disoluciones amortiguadoras, por ejemplo, acostumbran a tratarse sin reconocer de entrada el punto de partida común en la ecuación de Hasselbach. Desgraciadamente, los diversos tipos de equilibrios ácido-base se estudian a veces sin identificar en cada caso el par (a,b) y aplicar siempre el mismo tratamiento.

§ 12.6 Equilibrios de solubilidad

Se trata de investigar el equilibrio entre un electrólito sólido, usualmente poco soluble, y una disolución iónica del mismo, que estará por tanto *saturada*. La reacción que alcanza el equilibrio será, pues,



De acuerdo con el § 8.5 c), la actividad del electrólito sólido es la unidad, luego al aplicar la L.A.M. resulta

$$a_+^{v+}a_-^{v-} = K_s , \quad (12.6.2)$$

en donde K_s representa la constante de equilibrio de la reacción (12.6.1) de disolución. Podemos introducir los coeficientes de actividad en la forma acostumbrada:

$$\begin{aligned} a_+^{v+}a_-^{v-} &= \gamma_+^{v+}\gamma_-^{v-}m_+^{v+}m_-^{v-} = \dots \\ \dots &= \gamma_{\pm}^{v_+}m_+^{v_+}m_-^{v_-} = K_s , \end{aligned} \quad (12.6.3)$$

en la que se ha aplicado la definición (12.3.5) de coeficiente de actividad iónico medio. Se define el *producto de solubilidad* de $C_{v+}A_{v-}$ como

$$A_s \equiv m_+^{v_+}m_-^{v_-} . \quad (12.6.4)$$

Al sustituir en (12.6.3), se obtiene

$$\gamma_{\pm}^{\nu} A_s = K_s . \quad (12.6.5)$$

K_s depende sólo de la temperatura; A_s , por el contrario, variará con la fuerza iónica de la disolución. Cuando se trate de un electrólito muy poco soluble, el proceso de disolución no alterará prácticamente la γ_{\pm} y A_s permanecerá constante.

Si se agrega a la disolución anterior otro electrólito que tenga un ión común con $C_{v+}A_{v-}$, aumentará la actividad del ión común y, según (12.6.2), habrá de reducirse la del otro, luego disminuirá la solubilidad de $C_{v+}A_{v-}$. Este fenómeno es el conocido *efecto del ión común*, del cual se hace un uso muy frecuente en Análisis Químico.

Cuando se agrega una cantidad muy pequeña de un electrólito sin iones comunes, la solubilidad no se afecta apreciablemente. Si la cantidad añadida es algo mayor y provoca un aumento apreciable de la fuerza iónica, pero manteniéndose ésta mucho menor que la unidad, la expresión (12.4.6) indica que γ_{\pm} disminuirá. En (12.6.5) se aprecia que, como K_s permanece constante, deberá aumentar A_s y con ella la solubilidad del electrólito primitivo.

CAPÍTULO 13

PILAS GALVÁNICAS

§ 13.1.- Introducción

En el capítulo 11 se ha estudiado brevemente el transporte de electricidad por electrólitos, el cual se suponía originado por un generador eléctrico externo al sistema. Como se recuerda en ese capítulo, el paso de electricidad por una disolución iónica da lugar a procesos de oxidación-reducción en los electrodos, de modo que se descargan o forman iones y se convierte el flujo de electrones por el circuito externo en flujo de iones por la disolución.

En general, puede afirmarse que el paso de electricidad por el sistema da lugar a reacciones químicas, que se producirán en la cuantía de un equivalente de materia por faraday de electricidad. Recíprocamente, si se disponen las cosas en un sistema de modo que el intercambio electrónico debido a una cierta reacción espontánea tenga lugar a través de un circuito externo, dicha reacción puede dar lugar al paso de electricidad por el circuito externo. En el primer caso, el desplazamiento de los electrones se debe a un campo electrostático originado por un generador externo. En el segundo, los iones se mueven bajo el efecto de una *acción no eléctrica*, dando lugar a un transporte de cargas y, con él, a una corriente eléctrica.

En este capítulo vamos a realizar el estudio termodinámico de tales fenómenos. Para ello nos limitaremos a considerar el caso en que los procesos puedan desarrollarse *reversiblemente* y poder igualar así el trabajo eléctrico - que es un *trabajo útil* según la definición del § 4.1 - con las variaciones de la entalpía libre del sistema mediante (4.1.11).

§ 13.2.- Pilas reversibles

Para facilitar la comprensión de la forma en que se aborda el estudio termodinámico de las pilas galvánicas, empezaremos por exponer un ejemplo, sobre el que se desarrollará el planteamiento general de la cuestión. En la figura 13.2.1 se dibuja esquemáticamente una *pila de Daniell*, que fué quizás la primera pila galvánica que tuvo una amplia utilización práctica. Inventa

da en la primera mitad del siglo XIX, era de fácil construcción con materiales y productos muy corrientes y se empleó extensamente en las redes telegráficas de entonces. Dicha pila está formada por un electrodo de **Zn** sumergido en una disolución acuosa de **ZnSO₄** y un electrodo de **Cu** que lo está en una de **CuSO₄**; las dos disoluciones están separadas por un tabique de cerámica porosa que hace enormemente lenta la mezcla de ambas por difusión. Si unimos los electrodos mediante conductores a un circuito exterior -de momento puramente resistivo-, se observa el paso de corriente eléctrica desde el electrodo de **Cu** al de **Zn**. Esto se explica porque el **Zn** metálico del lado izquierdo se ioniza espontáneamente, cediendo electrones al circuito e iones **Zn²⁺** a su disolución, mientras que se descargan iones **Cu²⁺** sobre el electrodo derecho, tomando electrones del circuito:

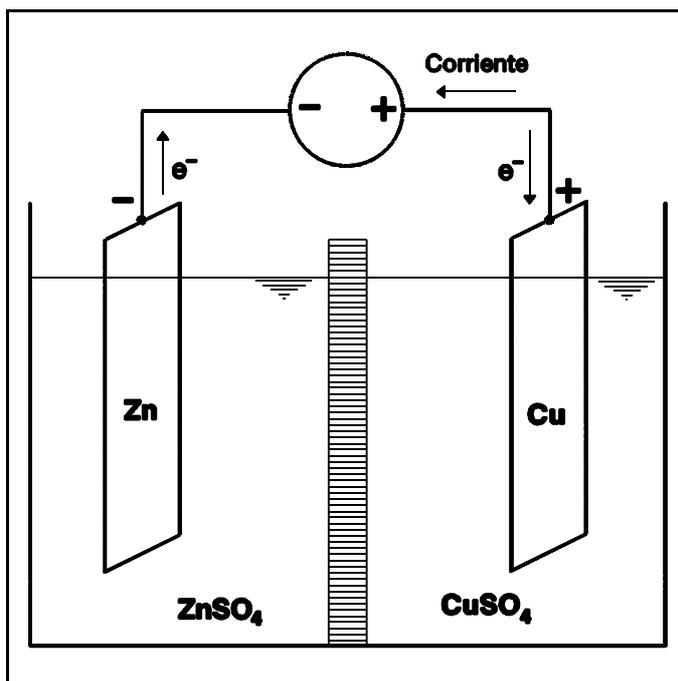
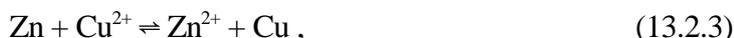


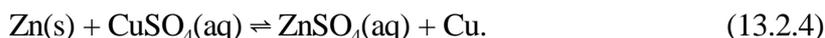
Figura 13.2.1



Los electrones cedidos al electrodo de **Zn** pasan al de **Cu** a través del circuito exterior, de izquierda a derecha. El sentido convencional de la corriente, como ya se sabe, es el opuesto, de derecha a izquierda. El electrodo de **Cu** es, por tanto, el *polo positivo* de la pila y el de **Zn** el *negativo*. La reacción resultante de la pila se obtiene mediante adición de las electródicas (13.2.1) y (13.2.2):



que no es otra cosa que la oxidación del **Zn** metálico por los iones **Cu²⁺**. Al introducir los aniones, (13.2.3) se convierte en



Si se inserta un generador eléctrico regulable en el circuito exterior, con su polo positivo del lado derecho, es posible hacer circular la corriente en sentido contrario, con lo que se invierten todas las reacciones precedentes, forzando la deposición de **Zn** metálico en el lado izquierdo y la disolución de **Cu** en el derecho. La pila pasa a funcionar así como *cuba electrolítica*, del modo descrito en el § 11.1.

Al actuar convenientemente sobre el generador exterior, se puede hacer nula la corriente circulante, tal como se aprecia en la figura 13.2.2 a). Si, una vez que se ha logrado que no pase corriente, al alterar infinitamente poco la tensión del generador, se produce el paso de una corriente infinitamente pequeña en un sentido u otro, según que se aumente o disminuya la tensión del generador, se dice que la pila es *reversible* y se llama *fuerza electromotriz (f.e.m.)* de la pila a la diferencia de potencial \mathcal{E} existente entre sus electrodos en dicho estado. Aunque existen muchas pilas en las que se dan estas circunstancias, también hay otras en

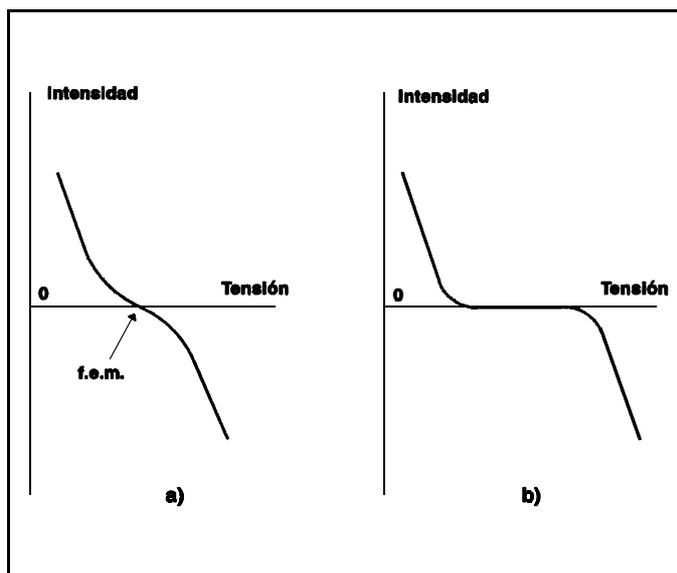


Figura 13.2.2

las que se requiere una alteración finita, que puede ser considerable, en la tensión del generador para lograr el paso de una pequeña corriente en uno u otro sentidos, como se dibuja en la figura 13.2.2 b). En tal caso se dice que la pila es *irreversible* y su f.e.m. quedará indeterminada en un cierto intervalo más o menos amplio, si se intenta medirla por el procedimiento descrito. Únicamente en el primer caso es posible hacer funcionar la pila *casi-estáticamente* y lograr la reversibilidad termodinámica. Después que una pila reversible haya actuado como tal durante un cierto tiempo, es posible volver todo a sus estados iniciales - tanto en el sistema como en su ambiente -, si se la hace funcionar como celda electrolítica el tiempo conveniente. Es evidente que esto no podría lograrse en una pila irreversible. Como hemos advertido en el § 13.1, en todo lo que sigue nos limitaremos a las *pilas reversibles*.

El trabajo eléctrico que realiza la pila sobre el circuito externo es, evidentemente, *trabajo útil*, que podría convertirse en trabajo mecánico, por ejemplo, mediante un motor eléctrico. Supongamos que, *a temperatura y presión constantes*, la reacción de la pila experimenta un avance elemental $d\xi$ (§ 2.2) y, en consecuencia, el estado del sistema sufre una alteración despreciable. Esto provoca el paso de una cantidad elemental dq de electricidad por el circuito en el sentido indicado en la figura 13.2.1. El trabajo útil realizado por la pila durante este proceso será

$$\delta W_u = \mathcal{E}dq . \quad (13.2.5)$$

El cambio elemental experimentado por la entalpía libre G de la pila será, según (8.1.4),

$$dG = \Delta G_r d\xi . \quad (13.2.6)$$

Si el proceso se ha desarrollado reversiblemente, la expresión (4.1.11) indica que $\delta W_u = -dG$ y establece una conexión muy simple entre (13.2.5) y (13.2.6):

$$(13.2.7)$$

en donde $dq/d\xi$ representa la cantidad de electricidad que circula por unidad de avance de la reacción de la pila. En el ejemplo considerado, las ecuaciones (13.2.1) y (13.2.2) indican que, cuando se produce un avance unidad, pasan por el circuito dos moles de electrones, que transportarán una carga de dos faradays. En general, el número que pasa por unidad de avance será z (medido en moles de electrones por mol de avance, o equivalentes por mol) y la carga será $z\mathcal{F}$ (recuérdese la definición de la *constante de Faraday* \mathcal{F} , que se estableció en el § 11.1). Por tanto,

$$\frac{dq}{d\xi} = z\mathcal{F} , \quad (13.2.8)$$

con lo que (13.2.7) conduce a

$$\mathcal{E} = \frac{-\Delta G_r}{z\mathcal{F}} , \quad (13.2.9)$$

que es la ecuación fundamental de la termodinámica de las pilas reversibles y establece una relación muy sencilla entre la f.e.m. de una pila y la entalpía libre de su reacción.

§ 13.3.- Termodinámica de las pilas reversibles

La reacción (13.2.4) de la pila de Daniell se producirá *espontánea e irreversiblemente* de una forma muy simple siempre que se introduzca una varilla de cinc en una disolución de sulfato de cobre. En ese caso no se obtendrá trabajo alguno y el efecto energético del proceso se limitará a la cesión de calor al ambiente. Si suponemos que el sistema se encuentra a **25°C** y presión atmosférica y que todas las sustancias que intervienen están en sus respectivos estados normales a **25°C**, con la ayuda de tablas de datos físicoquímicos se calculan fácilmente la entalpía y entalpía libre de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ = -216,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ y } \Delta G_r^\circ = \Delta G_{r,298}^\circ = -212,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El único efecto energético de la reacción irreversible será su *calor de reacción* $-\Delta H_r^\circ$, esto es **216,8 kJ mol⁻¹**. En cambio, cuando la reacción se produce *reversiblemente* mediante una pila de Daniell, ésta produce un *trabajo útil* que, según (4.1.11), es igual a $-\Delta G_r^\circ = \mathbf{212,2 \text{ kJ mol}^{-1}}$. Además, la pila cederá al ambiente un calor $-T\Delta S_r^\circ = \Delta G_r^\circ - \Delta H_r^\circ = \mathbf{4,6 \text{ kJ mol}^{-1}}$, muy inferior, en el ejemplo considerado, al de la reacción irreversible.

Vemos, pues, que la energía eléctrica obtenida mediante una pila reversible es, en principio, diferente del calor $-\Delta H$ que se desprendería si su reacción se produjese libremente y de una forma irreversible. De acuerdo con el Primer Principio, dicha energía producida ha de ser igual a la suma algebraica de la caída de entalpía $-\Delta H$ del sistema y el calor $T\Delta S$ absorbido reversiblemente del ambiente por la pila. Según sea el signo de ΔS , la pila absorberá o cederá calor y la energía eléctrica producida reversiblemente será mayor o menor que el calor $-\Delta H$ de la reacción irreversible. Desde un punto de vista más general, para un proceso elemental cualquiera, podemos dar a la expresión (1.4.4) del Primer Principio la siguiente forma:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W_u, \quad (13.3.1)$$

en donde hemos sustituido el trabajo total δW por la suma del de expansión o compresión pdV y el útil δW_u . Si el proceso es *isobaro*, (13.3.1) se convierte en

$$\delta Q = dH + \delta W_u \quad (p = \text{cte.}), \quad (13.3.2)$$

que es una generalización de (1.4.9). Al integrar, resulta

$$Q = \Delta H + W_u \quad (p = \text{cte.}). \quad (13.3.3)$$

Si aplicamos esta expresión a un proceso *reversible*, a T y p constantes, entre dos estados extremos determinados, dado que $Q_{\text{rev}} = T\Delta S$, se deduce que $W_u = T\Delta S - \Delta H = -\Delta G$, como era de esperar. Por el contrario, si se produjera un proceso *irreversible*, también a T y p constantes, entre los mismos estados extremos, tal que $W_u = 0$, como sucede en una reacción química ordinaria, sería $Q_{\text{irrev}} = \Delta H < T\Delta S$. En ambos casos, ΔH e ΔS son los mismos, pero el calor y el trabajo varían según sea el camino seguido entre los mismos estados extremos. En la tabla que sigue se resumen los resultados a que se llega en varios casos posibles.

<u>Proceso</u>	<u>Calor</u>	<u>Trabajo útil</u>
Reversible	$Q_{\text{rev}} = Q_{\text{max}} = T\Delta S$	$W_{u,\text{max}} = T\Delta S - \Delta H = -\Delta G$
Cualquiera	$Q = \Delta H + W_u$	$W_u = Q - \Delta H \leq -\Delta G$
Reacción irreversible ($W_u = 0$)	$Q_{\text{irrev}} = \Delta H$	$0 = Q_{\text{irrev}} - \Delta H$

Volvamos ahora a la expresión (13.2.9) de la f.e.m. de una pila galvánica. Existe una manera muy simple e instructiva de relacionar dicha f.e.m. con el ΔH_r de su reacción. Basta para ello aplicar a ΔG_r la *ecuación de Gibbs-Helmholtz* (8.3.3), con el siguiente resultado:

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta H_r}{z\mathcal{F}} + T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p, \quad (13.3.4)$$

que es la llamada *ecuación de Helmholtz*. De ella, recordando (8.3.8), o directamente por aplicación de la primera ecuación (4.3.9) a (13.2.9), se deduce que

$$\Delta S_r = -\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p = z \mathcal{F} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p . \quad (13.3.5)$$

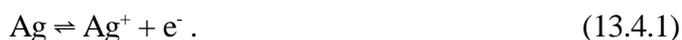
Esta última fórmula indica que si la pila $\left\{ \begin{array}{l} \text{cede} \\ \text{absorbe} \end{array} \right\}$ calor al funcionar a temperatura y presión constantes, cuando se $\left\{ \begin{array}{l} \text{aumenta} \\ \text{disminuye} \end{array} \right\}$ su f.e.m., hecho que está de acuerdo con el principio de le Châtelier-Braun.

§ 13.4.- Semielementos o electrodos

Toda pila galvánica se puede considerar formada por dos *semielementos o electrodos*, acoplados de alguna manera que permita el paso de electricidad. A continuación vamos a describir los principales tipos de electrodos.

1) Electrodos de catión.- En ellos se produce la formación o la descarga de cationes. A su vez, se pueden subdividir en:

1a) *Electrodos metal-ión*.- Son los formados por un metal en contacto con una disolución que contenga iones del mismo metal. Se representan esquemáticamente con el símbolo del metal, seguido del de su ión, separados por una barra vertical. El electrodo de plata, por ejemplo, se representa como $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ y su reacción electródica es

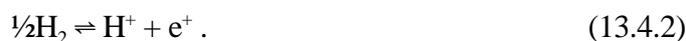


En general, la barra vertical simboliza una superficie de contacto entre dos fases, que ha de ser atravesada por las cargas cuando funciona la pila.

Dentro de los electrodos metal-ión se pueden incluir los formados por una *aleación* en contacto con una disolución que contenga iones de uno de sus componentes. El sodio, por ejemplo, no puede ser utilizado puro en contacto con una disolución acuosa, porque reaccionaría violentamente con ella. Sería preciso alearlo con un metal inerte para diluirlo suficientemente. Entre los electrodos de aleación destacan los *electrodos de amalgama*, en los que la aleación es una amalgama de un metal activo con mercurio. Las amalgamas tienen la ventaja de eliminar todas las anomalías debidas a alteraciones de estructuras cristalinas, tensiones internas, impurezas superficiales, etc..., que dificultan la reproducción precisa de *electrodos de referencia* o de *pilas patrón*.

1b) *Electrodos de gas*.- Están formados por un metal inerte (generalmente platino) en contacto con una corriente de burbujas de un gas en una disolución que contiene iones - en este caso *cationes* - del mismo gas. Un ejemplo muy importante lo

constituye el *electrodo de hidrógeno*, que se representa por **Pt,H₂|H⁺** y su reacción es



La coma indica que el **Pt** metálico está en contacto, a la vez, con el **H₂** gaseoso y la disolución. El platino no aparece en la reacción electrodródica (13.4.2), ya que su papel se limita al transporte electrónico.

El electrodo de hidrógeno es el adoptado como *electrodo de referencia primario*, según veremos más adelante, en el § 13.8.

2) Electrodos de anión.- En ellos se produce la formación o la descarga de aniones. Pueden distinguirse los siguientes:

2a) *Electrodos de gas*.- Su estructura es la misma acabada de describir en 1b), con la diferencia de que el gas se ioniza en *aniones*. Ejemplo: el *electrodo de cloro*, simbolizado por **Pt,Cl₂|Cl⁻**, cuya reacción es



2b) *Electrodos de segunda especie*.- Todos los electrodos que hemos descrito hasta este punto eran de primera especie, porque sólo tienen una sustancia activa además de los iones en disolución. Cuando intervienen dos sustancias activas, además de los iones, se dice que el electrodo es de *segunda especie*. Aunque también puedan ser de catión, en los que nos interesan ahora el ión activo es un *anión*. Así ocurre en los formados por un metal en contacto con una sal suya muy poco soluble y una disolución en equilibrio con la sal. Uno muy utilizado es el de *plata-cloruro de plata* **Ag,AgCl|Cl⁻**, en el que se produce la reacción de ionización de la **Ag**:



pero además se establece el equilibrio de solubilidad del **AgCl**:



que controla la concentración de iones **Ag⁺**. La reacción resultante de (13.4.4) y (13.4.5) es



que es la reacción electrodródica resultante, en la que el único ión que aparece es el *anión* **Cl⁻**.

El *electrodo de calomelanos* $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ es enteramente análogo. Ambos son muy empleados como *electrodos de referencia secundarios*. Tienen la ventaja, frente al de hidrógeno, de ser más sencillos y robustos, y de manejo más fácil. El de calomelanos tiene la cualidad adicional de que la fase metálica es líquida, lo que facilita una reproducibilidad precisa.

3) Electrodos redox.- También llamados *electrodos de electrones*, son aquéllos en los que se produce intercambio de electrones entre un metal inerte y un par *redox* en disolución. Están formados por un metal noble, que sólo interviene para realizar el transporte de los electrones, en contacto con una disolución que contiene iones en diferentes estados de oxidación. Citaremos como ejemplo el electrodo $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, cuya reacción es



§ 13.5.- Uniones líquidas

Al describir la pila de Daniell en el § 13.2, se indicó que el contacto entre las dos disoluciones se producía a través de un tabique poroso, el cual permitía el transporte iónico al tiempo que retardaba la mezcla por difusión. Se trata de una *unión líquida*, en la que se producen unos fenómenos electroquímicos que entonces se pasaron por alto, pero que han de ser investigados.

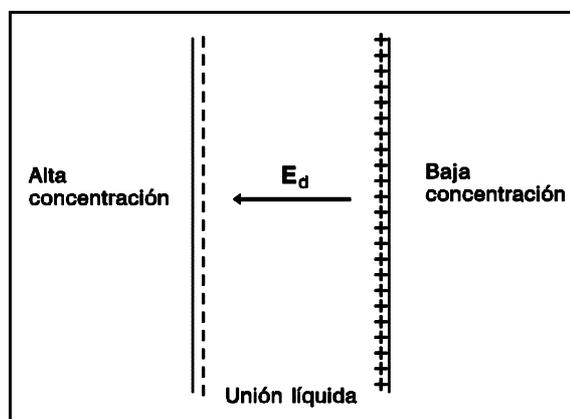


figura 13.5.1

Consideremos el caso más simple, que consiste en el contacto entre dos disoluciones de un mismo electrólito en un disolvente común, que sólo difieren en la concentración, tal como se dibuja en la figura 13.5.1. En estas circunstancias el electrólito tenderá a difundirse desde el lado izquierdo hacia el derecho. Si el catión tiene una movilidad mayor que el anión, la difusión del catión será más rápida que la del anión, lo que hará que el lado derecho de la unión se cargue positivamente y el izquierdo lo haga negativamente. Se crea así un campo electrostático \mathbf{E}_d , orientado de derecha a izquierda, que frena al catión y acelera al anión. El proceso prosigue hasta llegar a igualar las velocidades de difusión respectivas, en cuyo momento se establece un *régimen permanente* y el electrólito se difunde como un todo, manteniendo constante la densidad de carga a uno y otro lado de la unión. El campo electrostático da origen a un *potencial de difusión* \mathcal{E}_d . En este caso tan simple es fácil calcular su valor, aunque no lo haremos, porque no se va a necesitar en lo que sigue.

Cuando las disoluciones en contacto difieren en algo más que la concentración de un electrólito, el problema se complica notablemente. Ahora bien, siempre que una de las disoluciones en contacto esté mucho más concentrada que la otra, será aquélla la que determine prácticamente el potencial de difusión. En esto se basa el *punte salino*, que consiste en una diso

lución concentrada de un electrólito tal como el **KCl**, cuyos iones tienen movilidades casi iguales. Si se intercala el puente salino entre dos disoluciones, en la figura 13.5.2 vemos que aparecen dos potenciales de contacto $\mathcal{E}_{d,1}$ y $\mathcal{E}_{d,2}$ muy parecidos, pero de sentidos opuestos. El potencial residual \mathcal{E}_d resulta, pues, despreciable en la mayoría de los casos. Las uniones mediante puente salino se representan mediante una doble barra vertical \parallel en los esquemas de las pilas.

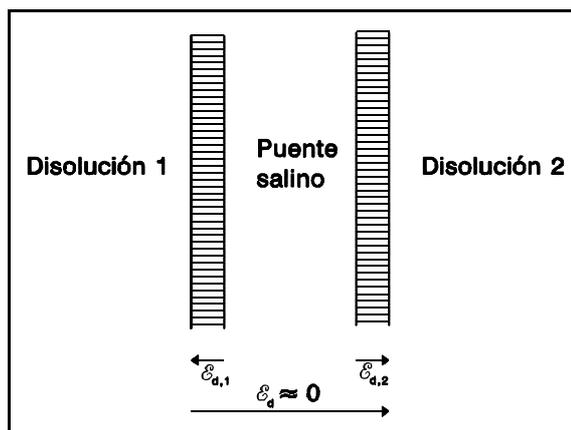


Figura 13.5.2

§ 13.6.- Cálculo de la f.e.m.

Como sabemos, toda pila galvánica puede ser considerada como el resultado de asociar dos electrodos. El caso más simple se da cuando las disoluciones de ambos electrodos son idénticas, ya que entonces los dos electrodos podrán compartir una misma disolución. Cuando no

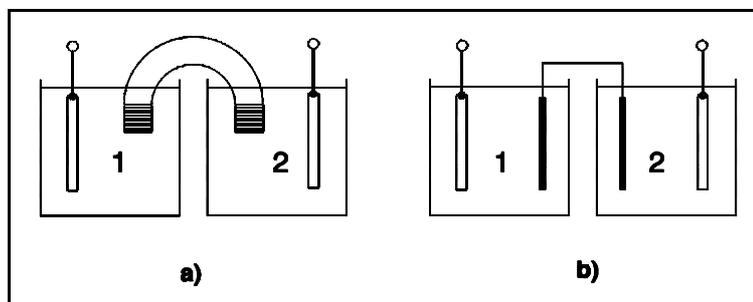


figura 13.6.1

ocurra así, se podrá establecer la asociación mediante una *unión líquida* simple, como en la pila de Daniell, o a través de un *puente salino*, con cuya ayuda se eliminará prácticamente el potencial de difusión, tal como se dibuja en la figura 13.6.1 a). Para eliminar todo transporte iónico entre los electrodos, se les puede enlazar también mediante un par de electrodos auxiliares, que permitan el flujo electrónico e impidan el iónico, de la forma representada en la figura 13.6.1 b). Es evidente que, en este último caso, lo que se hace es formar dos pilas distintas, conectadas eléctricamente en serie.

Veamos ahora cómo se representan y manejan las pilas para la determinación de su f.e.m. Para no cometer errores de bulto, es indispensable seguir siempre un mismo procedimiento, que asegure la coherencia entre las diversas fases del proceso:

- 1) Escribir el *esquema de la pila*, de acuerdo con su descripción.
- 2) Formular las *reacciones electródicas*, escribiéndolas como sigue:

Electrodo izquierdo: En el sentido de oxidación, esto es con los electrones en su segundo miembro.

Electrodo derecho: En el sentido de reducción, con los electrones en su primer miembro.

3) Igualar las reacciones anteriores, de modo que la especie e^- resulte afectada por un mismo coeficiente z en ambas.

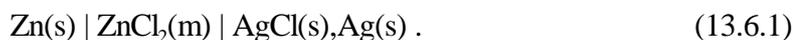
4) Sumar las reacciones igualadas, con lo que resulta la *reacción de la pila*. Conviene observar que los pasos 2, 3 y 4 son los de igualación del proceso redox de la pila.

5) Aplicar la ecuación (13.2.9), en la que ΔG_r y z corresponden precisamente a la reacción de la pila *tal y como haya resultado*. El valor de \mathcal{E} obtenido representa la *f.e.m. de la pila*.

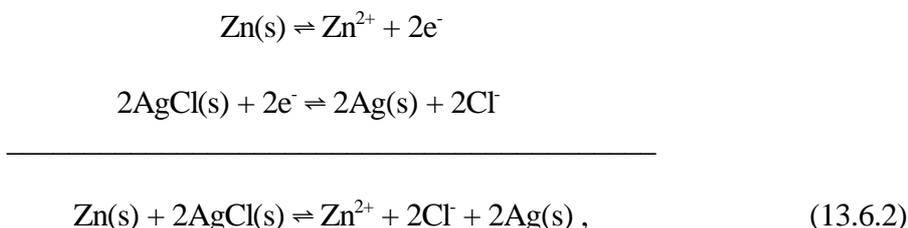
Si ΔG_r es negativa, \mathcal{E} será positiva y el electrodo derecho será el + de la pila. La situación será, por ejemplo, la dibujada en la figura 13.2.1. Al ser $\Delta G_r < 0$, la reacción de la pila será espontánea de izquierda a derecha. Cuando resulte ΔG_r positiva, \mathcal{E} será negativa, el electrodo izquierdo será ahora el positivo y la reacción de la pila será espontánea de

derecha a izquierda. Podemos, pues, afirmar que si el ΔG_r es $\left\{ \begin{array}{l} \text{positivo} \\ \text{negativa} \end{array} \right\}$, la *f.e.m.* es $\left\{ \begin{array}{l} \text{negativo} \\ \text{positiva} \end{array} \right\}$, la *reacción de la pila* se produce en sentido $\left\{ \begin{array}{l} \text{inverso} \\ \text{directo} \end{array} \right\}$ y el polo positivo se encuentra a la $\left\{ \begin{array}{l} \text{derecha} \\ \text{izquierda} \end{array} \right\}$.

Ilustraremos el procedimiento con un ejemplo. Sea una pila formada por un electrodo de **Zn** y un electrodo de plata-cloruro de plata en una misma disolución acuosa de **ZnCl₂** de una molalidad **m**. En primer lugar se escribe el esquema de la pila:



A continuación se formulan las reacciones electródicas en los sentidos indicados, se igualan y se suman. La reacción de la izquierda es del tipo (13.4.1) y la de la derecha se deduce inmediatamente de (13.4.6):



o también



que es la ecuación de la reacción de la pila. Como, a partir de datos termodinámicos, su ΔG_r resulta ser negativo, la *f.e.m.* será positiva y el polo + estará a la derecha.

§ 13.7.- Ecuación de Nernst

Dado que (13.2.9) determina la f.e.m. de una pila en función de ΔG_r , es natural que tratemos de hallar una expresión para ΔG_r fácil de calcular. Para ello aprovecharemos los cálculos que se realizaron en el § 8.6 para deducir (8.6.1), de modo que podemos escribir, si recordamos la definición (8.6.5) del *cociente de reacción* \mathbf{A}_a ,

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= \Delta G_r^o + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} = \dots \\ &\dots = \Delta G_r^o + RT \ln \mathbf{A}_a.\end{aligned}\quad (13.7.1)$$

Al aplicar este resultado en (13.2.9) obtenemos

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^o - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \mathbf{A}_a, \quad (13.7.2)$$

que es la *ecuación de Nernst*, fundamental para el cálculo de la f.e.m. de las pilas reversibles. En ella hemos introducido la *f.e.m. normal* \mathcal{E}^o , cuyo valor es, de acuerdo con (13.2.9),

$$\mathcal{E}^o = -\frac{\Delta G_r^o}{z\mathcal{F}}. \quad (13.7.3)$$

Esta relación nos permite aplicar la ecuación de Nernst a la determinación de la f.e.m. de una pila a partir del ΔG_r^o de su reacción y de las actividades de las sustancias que intervengan en dicha reacción. ΔG_r^o se puede calcular como se indicó en el § 8.6 y las actividades se determinan, en función de las concentraciones, como se vio en los capítulos 8 y 12. Cuando todas las sustancias se encuentren en sus respectivos estados normales, será $\mathbf{A}_a = \mathbf{1}$ y la f.e.m. \mathcal{E} tomará su valor normal \mathcal{E}^o .

De acuerdo con la condición de equilibrio (8.2.2), *cuando la reacción de la pila alcance el equilibrio*, será $\Delta G_r = \mathbf{0}$ y, según (13.2.9) *la f.e.m. será nula*.

Con la ayuda de la definición (8.6.6) de la *constante de equilibrio*, se desprende de (13.7.3) que

$$\mathcal{E}^o = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln K_a. \quad (13.7.4)$$

Esta ecuación establece una relación muy útil entre la f.e.m. normal de una pila y la constante de equilibrio de su reacción. Si ésta llegase al equilibrio, la L.A.M. (8.6.7) indica que entonces tendría que ser $\mathbf{A}_a = \mathbf{K}_a$, los dos términos del segundo miembro de (13.7.2) también serían iguales y se anularía la f.e.m. de la pila.

§ 13.8.- Potenciales de electrodo

Los cálculos de f.e.m. con la ecuación de Nernst (13.7.2) se facilitarían notablemente si existiera un procedimiento simple para la determinación de la f.e.m. normal \mathcal{E}^0 . Esto puede lograrse con el empleo de los llamados *potenciales de electrodo*, como vamos a ver a continuación.

Es posible asignar un potencial a todo electrodo si se toma como referencia un mismo electrodo, con el que se comparan todos los demás. Para ello se toma siempre como *electrodo de referencia primario* el *electrodo normal de hidrógeno*, que es el que se ha descrito en el § 13.4 1b), pero con todas las especies activas en sus respectivos *estados normales a la temperatura T de trabajo*, o sea $a(\text{H}_2) = a(\text{H}^+) = 1$. Se denomina *potencial de reducción* e_i de un electrodo genérico *i* al valor de la f.e.m. de la pila formada *con el electrodo de referencia a la izquierda* (figura 13.8.1).

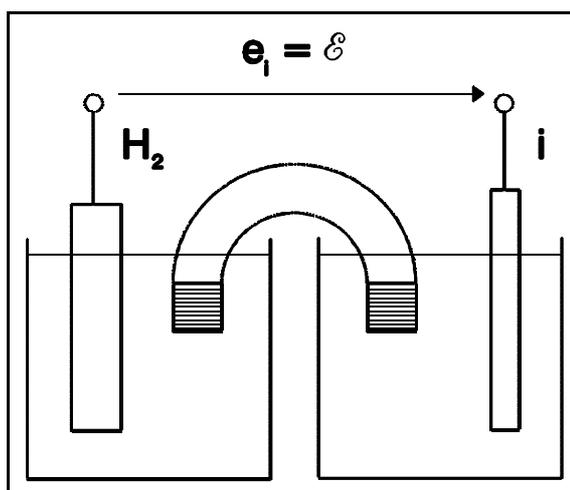


Figura 13.8.1

Si el potencial e_i es positivo, el electrodo *i* tenderá a reducirse espontáneamente, oxidando al de hidrógeno; de ahí el nombre de "potencial de reducción". Cuando dicho potencial es negativo, el electrodo tiende a oxidarse, reduciendo en ese caso al de hidrógeno.

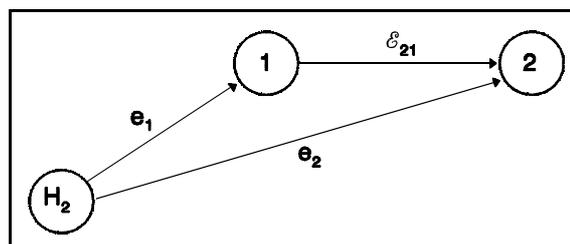


Figura 13.8.2

Es muy fácil calcular la f.e.m. de una pila si se conocen los potenciales de reducción de sus electrodos (figura 13.8.2). Como las f.e.m. son iguales a las diferencias de potencial entre los electrodos cuando no pasa corriente, se verifica

$$\mathcal{E}_{21} = e_2 - e_1 . \quad (13.8.1)$$

Cuando todas las sustancias activas del electrodo considerado se encuentran en estado normal a la temperatura **T** del sistema, se añade a su potencial de reducción el calificativo de *normal* y se simboliza e_i^0 . Usualmente se manejan las *potenciales de reducción normales* $e_{i,298}^0$ a la temperatura convencional de **25°C**, que son, por otra parte, los que figuran en las tablas de datos electroquímicos. Con la ayuda de esas tablas y de (13.8.1), se puede determinar la f.e.m. normal de una pila cualquiera a **25°C**.

Se puede sustituir el electrodo de hidrógeno por un *electrodo de referencia secundario* en la determinación experimental de potenciales de reducción. En la figura 13.8.3 se representa por e_{R} el potencial respecto del secundario **R**, es evidente que

$$e_i = e_{\text{R}} + e_{\text{Ri}}, \quad (13.8.2)$$

expresión que permite el cálculo inmediato de e_i , conocido el e_{R} del electrodo de referencia secundario. En la práctica se suele utilizar el electrodo de calomelanos y, en aplicaciones de poca precisión, el de plata-cloruro de plata.

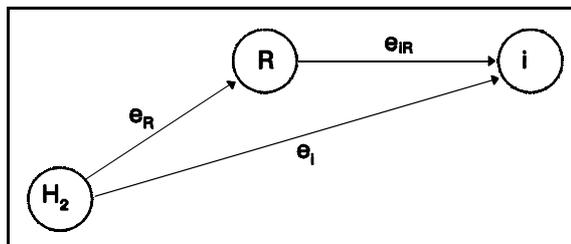
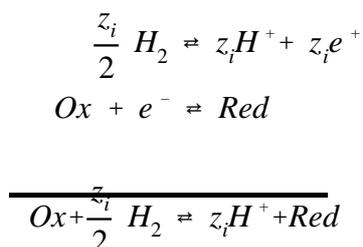


Figura 13.8.3

Se facilita la utilización de las tablas de potenciales de electrodo si se dispone de una expresión del potencial de un electrodo cuyos constituyentes no se encuentren todos en sus respectivos estados normales. El potencial de reducción e_i de un electrodo cualquiera es, por definición, la f.e.m. de la pila formada con un electrodo normal de hidrógeno a la izquierda y el electrodo **i** en cuestión a la derecha. Para simplificar la formulación, vamos a realizar el cálculo para un *electrodo de primera especie*. Si denotamos por “Ox” y “Red” las sustancias oxidada y reducida del electrodo, las reacciones de la pila son:



y al aplicar la *ecuación de Nernst* (13.7.2), se obtiene, puesto que el H_2 y el H^+ se encuentran en sus estados normales,

$$e_i = e_i^o - \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = e_i^o + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (13.8.4)$$

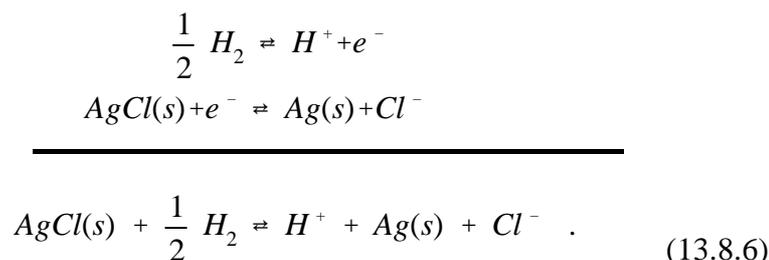
que resuelve el problema planteado.

En el caso de un *electrodo metal-ión*, como entonces la actividad del metal reducido es la unidad, la fórmula anterior se convierte en

$$e_i = e_i^o + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln a(M_i^{z_i^+}) \quad (13.8.5)$$

Si el metal estuviese aleado con un metal noble, por ejemplo en forma de amalgama, en (13.8.4) se sustituiría a_{Red} por la actividad del metal en la aleación. En un electrodo de gas, se puede sustituir la actividad del gas por la medida de su presión parcial en bares (o atmósferas), de acuerdo con lo expuesto en el § 8.5-a).

No presenta dificultad alguna la extensión de (13.8.4) a los *electrodos de segunda especie*. A título de ejemplo consideraremos el electrodo de plata-cloruro de plata descrito en el § 13.4-2b). De acuerdo con (13.4.2) y (13.4.6), las reacciones de la pila serán



Como las actividades del **AgCl**, el **H₂** y la **Ag** son la unidad, se verificará

$$e = e^o - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a(Cl^-) \quad (13.8.7)$$

La ecuación (13.8.4) se puede aplicar también a la determinación del potencial de un electrodo de hidrógeno que no se encuentre en los estados normales. Los estados oxidado y reducido serán, respectivamente, **H⁺(a_{H⁺})** y **H₂(p)**, de modo que (13.8.4) se convierte en

$$e = 0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}}{(a_{H_2})^{1/2}} \approx \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (13.8.8)$$

en donde p_{H_2} es el número que mide la presión del hidrógeno cuando se toma como unidad el bar (o la atmósfera).

Finalmente, vamos a volver sobre el ejemplo expuesto en el § 13.6 para desarrollar una aplicación práctica de la *ecuación de Nernst*, de los *potenciales de electrodo* y del *cálculo de actividades iónicas*. Por aplicación de la ecuación de Nernst (13.7.2), la f.e.m. de la pila (13.6.1) resulta ser

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a_{\text{ZnCl}_2}, \quad (13.8.9)$$

ya que las actividades del **Zn(s)**, el **AgCl(s)** y el **Ag(s)** son iguales a la unidad, por tratarse de sólidos puros, según se demostró en el § 8.5 c), y la \mathbf{A}_a de la reacción (13.6.3) de la pila será igual a la actividad del **ZnCl₂** en disolución.

Supongamos que se desea conocer el valor de la f.e.m. de esta pila a **25°C**, sabiendo que $\mathbf{m} = \mathbf{0,01236 \text{ mol kg}^{-1}}$ y que los potenciales de reducción normales de los electrodos a dicha temperatura son $\mathbf{e}_{\text{Zn}}^{\circ} = \mathbf{-0,7628 \text{ V}}$ y $\mathbf{e}_{\text{Ag,AgCl}}^{\circ} = \mathbf{0,2225 \text{ V}}$. Como, además, $\mathbf{z} = \mathbf{2 \text{ eq mol}^{-1}}$, se verifican

$$\frac{RT}{z\mathcal{F}} = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}298 \text{ K}}{2 \text{ eq mol}^{-1} 96490 \text{ C eq}^{-1}} = 0,0128 \text{ V} \quad (13.8.10)$$

y

$$\mathcal{E}^{\circ} = e_{\text{Ag,AgCl}}^{\circ} - e_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,9853 \text{ V}. \quad (13.8.11)$$

Si se pudiera suponer comportamiento ideal, aplicaríamos al **ZnCl₂** la fórmula (12.3.14) con los coeficientes de actividad iónicos igualados a la unidad. Habida cuenta de que, en este caso, $\mathbf{v}^+ = \mathbf{1}$ y $\mathbf{v}^- = \mathbf{2}$, sería $\mathbf{a} = \mathbf{2^2 \times 0,01236^3} = \mathbf{7,553 \times 10^{-6}}$ y $\mathcal{E} = \mathbf{0,9853 \text{ V} - 0,0128 \ln(7,553 \times 10^{-6}) \text{ V}} = \mathbf{1,1363 \text{ V}}$. El valor experimental es **1,1495 V**, luego el error producido es de unos 13 mV, que sería aceptable en muchos casos.

Para mejorar el resultado, se puede determinar la actividad con la de la expresión (12.4.6), aportada por la teoría de *Debye y Hückel*. Para ello habrá que calcular la fuerza iónica de la disolución con la ayuda de (12.4.1):

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(m_+z_+^2 + m_-z_-^2) = \dots \\ \dots &= \frac{1}{2}(m \cdot 2^2 + 2m \cdot 1^2) = 3m = 0,0371 \text{ mol kg}^{-1} \end{aligned} \quad (13.8.12)$$

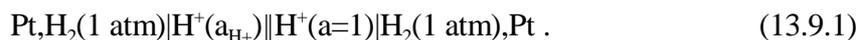
e introducirla en (12.4.6):

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0371}}{1 + \sqrt{0,0371}} = 0,1615, \quad (13.8.13)$$

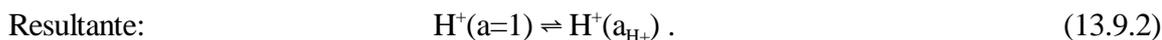
de donde se obtiene $\gamma_{\pm} = \mathbf{0,6894}$. De acuerdo con (12.3.14), el valor corregido de la actividad se obtendrá multiplicando el anterior por γ_{\pm}^3 , con lo que resulta $\mathbf{a} = \mathbf{2,4748 \times 10^{-6}}$, sensiblemente inferior. El nuevo valor calculado para la f.e.m. será $\mathcal{E} = \mathbf{0,9853 \text{ V} - 0,0128 \ln(2,4748 \times 10^{-6}) \text{ V}} = \mathbf{1,1505 \text{ V}}$, que difiere del experimental en sólo **1 mV**.

§ 13.9.- Determinación potenciométrica del pH

Si recordamos la definición (12.5.10) del **pH**, la *ecuación de Nernst* (13.7.2) sugiere que sería posible medirlo con ayuda de una pila galvánica en la que A_a se reduzca a una potencia sencilla de a_{H^+} . La f.e.m. de la pila sería entonces una función lineal del **pH**. Esto se logra, por ejemplo, con una pila compuesta por dos electrodos de hidrógeno, uno de ellos normal y el otro formado con la disolución cuyo **pH** se quiere determinar:



El electrodo de la izquierda es el *electrodo de medida*, con la disolución problema, y el de la derecha es el *electrodo de referencia*, que sirve para cerrar el circuito. Seguimos el proceso descrito en el § 13.6 para escribir la reacción de la pila:



De acuerdo con la *ecuación de Nernst* (13.7.2), la f.e.m. de la pila será, teniendo en cuenta que su \mathcal{E}° es nula,

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{H^+} = -\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log a_{H^+} = \dots \\ &\dots = \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \text{pH} , \end{aligned} \quad (13.9.3)$$

en donde hemos aplicado la definición (12.5.10) de **pH**. La f.e.m. \mathcal{E} resulta ser, por tanto, proporcional al **pH** de la disolución problema. En esto se basa la *determinación potenciométrica del pH*.

En la pila (13.9.1) es posible sustituir el electrodo de referencia por otro más manejable, como el de calomelanos, descrito en el § 13.4 2b):



La f.e.m. \mathcal{E}' de esta pila se deduce muy fácilmente. En la figura 13.9.1 se aprecia que

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} + e_R , \quad (13.9.5)$$

en donde, de acuerdo con la definición dada en el § 13.8, e_R es el potencial de reducción del nuevo electrodo de referencia. Por aplicación de (13.9.3) se concluye que la f.e.m. obtenida con el nuevo electrodo de referencia es *función lineal del pH*.

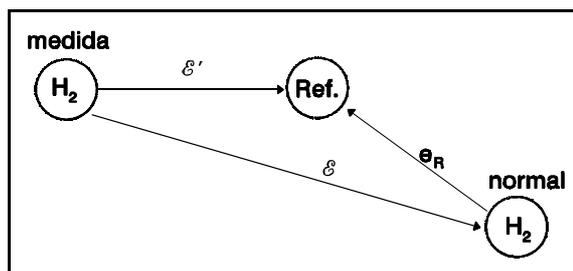
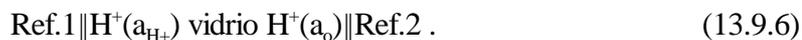


Figura 13.9.1

La pila (13.9.4) mantiene como electrodo de medida uno de hidrógeno, que tiene muchos inconvenientes prácticos:

- Tarda en alcanzar el equilibrio.
- Se envenena y desactiva con facilidad, lo cual impide su empleo en disoluciones que contengan venenos catalíticos, sustancias adsorbibles y coloides. También obliga a vigilar con cuidado la pureza del hidrógeno utilizado.
- Es sensible a los agentes oxidantes, por lo que no es utilizable en disoluciones que los contengan.

Afortunadamente, no es indispensable el electrodo de hidrógeno y existen otros que conducen también a fuerzas electromotrices que son función lineal del **pH**. El más utilizado de todos es el *electrodo de vidrio*, que consiste esencialmente en una fina lámina o membrana de vidrio interpuesta entre la disolución problema y otra de composición conocida. El circuito se cierra con dos electrodos de referencia auxiliares:



El funcionamiento de este electrodo es muy complejo, pero se puede explicar suponiendo que la membrana de vidrio es sólo permeable a los protones H^+ , de modo que los iones hidronio H_3O^+ se adhieren a la superficie del vidrio y se liberan del protón, que se difunde a través de la membrana. Si se sustituyen los electrodos de referencia de (13.9.6) por dos electrodos de hidrógeno, la reacción de la pila será análoga a la (13.9.2):



y su f.e.m. será

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_o} = -\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{a_o} = \dots \\ &\dots = \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} (\text{pH} + \log a_o), \end{aligned} \quad (13.9.8)$$

que es una función lineal del **pH**. La sustitución de los electrodos de hidrógeno por los de

referencia iniciales no hará más que introducir un término constante en (13.9.8), de modo que se mantiene la dependencia lineal entre \mathcal{E} el **pH**:

$$\mathcal{E} = A + B\text{pH} . \quad (13.9.9)$$

Las determinaciones potenciométricas de **pH** están siempre gobernadas por expresiones del tipo (13.9.9). El coeficiente **B** es siempre $\pm(\mathbf{RT}/\mathcal{F})\ln 10$. El término constante **A** viene afectado por los potenciales de difusión residuales de los puentes salinos y puede variar ligeramente de unas series de medidas a otras. Esta dificultad puede superarse realizando una medida sobre una disolución patrón, de **pH** conocido. Se verificará

$$\mathcal{E}_n = A + B\text{pH}_n , \quad (13.9.10)$$

en donde **pH_n** se conoce de antemano y \mathcal{E}_n es el resultado de la medición. La fórmula (13.9.10) nos permitirá, por tanto, determinar la constante **A** y, al sustituir en (13.9.9), resulta

$$\mathcal{E} - \mathcal{E}_n = B(\text{pH} - \text{pH}_n) , \quad (13.9.11)$$

o también

$$\text{pH} = \text{pH}_n + (\mathcal{E} - \mathcal{E}_n)/B , \quad (13.9.12)$$

en las que no aparece la constante **A**. Éste es el fundamento de la *definición operativa del pH*, que mejor se aproxima a la definición teórica (12.5.10).

CAPÍTULO 14

TEMAS COMPLEMENTARIOS

§ 14.1.- Introducción

El alcance y significado de algunas cuestiones relacionadas con temas anteriores se comprenden mejor si su estudio se aborda al final de la Asignatura, con una visión de conjunto más amplia. De entre ellas se han seleccionado las siguientes:

a) Régimen permanente en sistemas abiertos.- Aunque hasta ahora hayamos manejado usualmente sistemas cerrados, es muy frecuente encontrarse con *sistemas abiertos en régimen permanente*, en los que se producen procesos con flujos invariables de materia y energía. Así ocurre en la mayoría de las instalaciones industriales.

b) Temperaturas de llama y de explosión.- Se trata de problemas termoquímicos de gran interés en diversas ramas de la Ingeniería. Sus tratamientos teóricos son ejemplos muy instructivos de análisis de procesos en sistemas abiertos y cerrados.

c) Ecuaciones termodinámicas de estado.- Son consecuencias del *Segundo Principio*, que ya aparecieron en el capítulo 4 y tienen muchas aplicaciones muy útiles.

d) Diagramas termodinámicos.- En el estudio de los cuerpos puros hemos utilizado diagramas (**T,p**) y (**V,p**). Existen otros diagramas, que son muy empleados en las aplicaciones técnicas y que describiremos brevemente.

e) Estabilidad del equilibrio. Los estados de equilibrio termodinámico considerados hasta este punto eran *estables*. Antes de terminar la Asignatura es necesario llevar a cabo un análisis de la estabilidad de los diversos estados de equilibrio posibles y del paso de unos a otros.

A continuación se van a examinar estos temas, en el mismo orden en que se acaban de enumerar.

§ 14.2.- Sistemas abiertos

En la figura 14.2.1 se dibuja un sistema abierto muy simple, con sólo una entrada y una salida de materia. Si se encuentra en *régimen permanente*, el estado termodinámico en cada uno de sus puntos permanecerá *invariable en el tiempo*, aunque variará de unos puntos a otros, en un desequilibrio mantenido, que se manifiesta por el flujo de materia. El sistema está limitado por unas paredes físicas, dibujadas con línea continua, y unas superficies ideales A_2 y B_1 , en la entrada y la salida. Se completa así una *superficie de control*, geoméricamente cerrada, que delimita el sistema abierto en estudio, también llamado *volumen de control*.

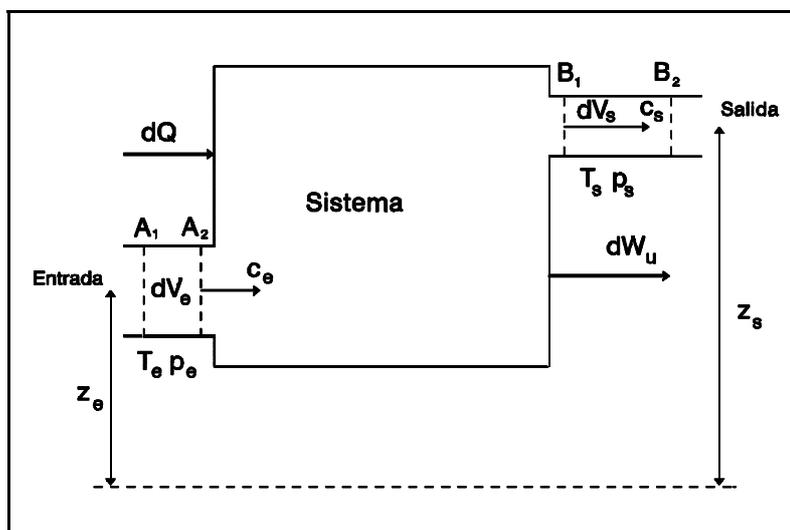


Figura 14.2.1

Dado que existe *régimen permanente*, la cantidad de sustancia contenida en el volumen de control permanecerá invariable. Esto obliga a que se satisfaga un *balance de materia* para todo proceso que se produzca en tales condiciones, de modo que se mantengan iguales las cantidades de sustancia entrante y saliente. Consideremos un proceso elemental, por el que el sistema absorbe un calor δQ y realiza un *trabajo útil* δW_u , mientras se produce la entrada de una masa dm por A_2 , en el estado (T_e, p_e) y con una velocidad c_e , y la salida de una masa igual por B_1 , en el estado (T_s, p_s) y con una velocidad c_s . Tomando como referencia un mismo plano horizontal, la entrada se encuentra a una altura z_e y la salida a z_s .

En el estado inicial, la materia entrante, de masa dm , se encontrará a la izquierda de la superficie A_2 , ocupando el volumen dV_e , comprendido entre las superficies A_1 y A_2 . En el estado final, habrá salido por B_1 una masa igual a dm , cuyo volumen será dV_s , contenida entre B_1 y B_2 . Podemos aplicar el *Primer Principio* al *sistema cerrado* comprendido inicialmente entre A_1 y B_1 , que pasa a estarlo entre A_2 y B_2 al fin del proceso elemental considerado. El *trabajo total* δW será igual a la suma algebraica del útil δW_u y los de expansión o compresión sobre las superficies A_1 y B_1 :

$$\begin{aligned} \delta W &= \delta W_u + p_s dV_s - p_e dV_e = \dots \\ \dots &= (w_u + p_s v_s - p_e v_e) dm, \end{aligned} \quad (14.2.1)$$

en donde v_e y v_s representan, respectivamente, los volúmenes específicos de la materia entrante y saliente y w_u el trabajo útil realizado por unidad de masa circulante. La expresión $p_s v_s - p_e v_e$ se

denomina *trabajo de flujo o trasvase*, ya que representa el necesario para hacer fluir materialmente la unidad de masa por el volumen de control.

El calor δQ absorbido, análogamente al trabajo útil, podrá expresarse como

$$\delta Q = q dm , \quad (14.2.2)$$

en donde q simboliza el calor absorbido por unidad de masa circulante.

El cambio de *energía total* dE del sistema será igual a la diferencia entre las energías totales de la materia contenida en los volúmenes dV_s y dV_e , ya que, por tratarse de un proceso en *régimen permanente*, la energía de la materia contenida en el volumen de control, entre A_2 y B_1 , permanecerá inalterada. La *energía total* de la materia saliente será la suma de su *energía interna* $u_s dm$ (siendo u_s la *energía interna específica*), su *energía cinética* $\frac{1}{2}c_s^2 dm$ y su *energía potencial* $gz_s dm$ en el campo gravitatorio terrestre. Análogamente ocurrirá con la entrante. Por tanto,

$$\begin{aligned} dE &= (u_s + \frac{1}{2}c_s^2 + gz_s)dm \dots \\ &\dots - (u_e + \frac{1}{2}c_e^2 + gz_e)dm . \end{aligned} \quad (14.2.3)$$

El Primer Principio impone que

$$\delta Q = dE + \delta W \quad (14.2.4)$$

y, al aplicar (14.2.1), (14.2.2) y (14.2.3) y dividir por dm , resulta

$$\begin{aligned} q &= (u_s + \frac{1}{2}c_s^2 + gz_s) - (u_e + \frac{1}{2}c_e^2 + gz_e) + \dots \\ &\dots + (w_u + p_s v_s - p_e v_e) . \end{aligned} \quad (14.2.5)$$

Podemos agrupar términos introduciendo las *entalpías específicas* h_e y h_s de entrada y salida, con lo que se obtiene

$$q = (h_s + \frac{1}{2}c_s^2 + gz_s) - (h_e + \frac{1}{2}c_e^2 + gz_e) + w_u , \quad (14.2.6)$$

que es una expresión del *Primer Principio para un sistema abierto en régimen permanente*. Si se escribe en la forma

$$q + (h_e + \frac{1}{2}c_e^2 + gz_e) = (h_s + \frac{1}{2}c_s^2 + gz_s) + w_u , \quad (14.2.7)$$

se evidencia el *balance de energía* del proceso, que pone de manifiesto la igualdad entre los flujos energéticos entrantes y salientes por unidad de masa circulante.

Corrientemente es despreciable la diferencia $g(z_s - z_e)$ entre las energías potenciales de entrada y salida. Cuando también lo sean las cinéticas, (14.2.6) se reduce a

$$q = h_s - h_e + w_u \quad (14.2.8)$$

Es instructivo discutir brevemente este resultado. Si el flujo es *adiabático*, será $q = 0$ y $w_u = h_e - h_s$, esto es *el trabajo útil es igual a la caída de entalpía*. Así ocurre, por ejemplo, en las turbinas de vapor y de gas. El flujo por conducciones y tuberías suele ser adiabático, pero como además no hay producción alguna de trabajo útil, en tal caso *la entalpía específica ha de permanecer constante*.

Veamos un ejemplo de flujo adiabático sin producción de trabajo útil. Es éste la *expansión de Joule-Thomson*. Tal como se dibuja en la figura 14.2.2, consiste en el paso de una corriente gaseosa a través de un tapón poroso **A**, insertado en una tubería perfectamente aislada térmicamente. La presión p_1 antes del tapón es mayor que la p_2 después de él, de modo que el flujo se producirá de izquierda a derecha.

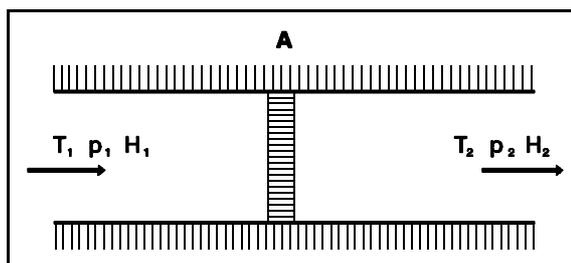


Figura 14.2.2

Se disponen las cosas de modo que se mantenga un flujo gaseoso *lento y en régimen permanente*. Dado que se trata de una corriente adiabática que no realiza trabajo útil, las entalpías H_1 y H_2 de una misma cantidad de gas, antes y después del tapón, han de ser iguales. Si se realizase este experimento con un gas ideal, como H sólo dependerá de T (recuérdese el § 1.5), el hecho de que H tenga que permanecer constante obliga a que T tampoco varíe. Con un gas real, en cambio, sí se producirá, en general, una alteración en la temperatura, de modo que, para un par (T_1, p_1) prefijado, T_2 resultará depender de p_2 . Si dividimos $\Delta T = T_2 - T_1$ por $\Delta p = p_2 - p_1$ y tomamos límites cuando $\Delta p \rightarrow 0$, resulta el llamado *coeficiente de Joule-Thomson*, que se representa por μ (desgraciadamente el mismo símbolo que para el potencial químico):

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (14.2.9)$$

Cuando este coeficiente sea positivo, la expansión de Joule-Thomson irá acompañada por un descenso de temperatura. Si fuera negativo, se produciría un calentamiento. Como la mayoría de los gases más corrientes (con la excepción del hidrógeno y el helio) tienen coeficientes μ positivos a temperaturas ordinarias, se enfriarán al someterlos a una expansión de Joule-Thomson. Se denomina *temperatura de inversión* de un gas aquélla a la que se anula μ ; por debajo de ella, μ es positiva y por encima será negativa.

Los valores de μ son muy pequeños, ya que no suelen pasar de 1 K bar^{-1} . Por esta causa, el descenso de temperatura que se obtiene con una expansión de Joule-Thomson es mucho menor que el que se lograría con una expansión reversible (contra un pistón). A pesar de ello, se hace uso frecuente de este efecto en máquinas frigoríficas y en licuación de gases por su sencillez mecánica, ya que no requiere piezas móviles.

§ 14.3.- Temperaturas de llama

Según acabamos de ver, el balance energético (14.2.8) se refiere al paso de la unidad de masa por el sistema. Cuando en éste se produce una reacción química, es preferible referirlo a *cantidades de sustancia*, expresadas usualmente en moles o kilomoles. Las cantidades de sustancia entrantes y salientes vendrán determinadas por la estequiometría de la reacción, la cual gobernará el *balance de materia* del proceso. Una forma posible de proceder consistirá en referirse a las cantidades de sustancia que correspondan a un valor prefijado del avance ξ de la reacción, tal como se definió en el § 2.2. Así lo haremos nosotros en lo que sigue, tomando $\xi = 1 \text{ mol}$.

Ilustraremos la forma de proceder con una reacción de *combustión en régimen permanente*. En la figura 14.3.1 se esquematiza un quemador, en el que entran un *combustible* y un *oxidante o comburente*. El combustible puede ser un gas, o un sólido o líquido finamente pulverizados, que se mezcla con el oxidante. Éste es generalmente oxígeno atmosférico, que irá

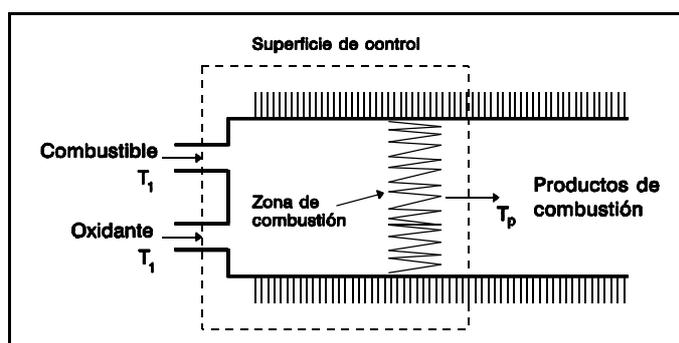


Figura 14.3.1

acompañado por nitrógeno. Se produce la combustión de una forma continua en una llama estacionaria, que da lugar a unos *productos de combustión*. La superficie de control se establece de modo que pase justamente después del *frente de llama*. Como la combustión es rápida, los gases en esa zona no habrán radiado todavía una cantidad de calor apreciable y el proceso que se desarrolla dentro del volumen de control podrá suponerse adiabático. El problema que se plantea es determinar la temperatura de los productos de combustión, que es la llamada *temperatura adiabática o teórica de llama*.

La ecuación de la reacción de combustión es

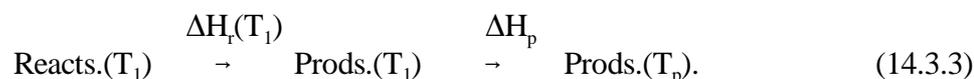


en donde α , β y $\gamma_{p,i}$ representan, respectivamente, los coeficientes estequiométricos del combustible, el oxidante y el producto de combustión genérico P_i . Para simplificar los cálculos, se supone que el combustible y el oxidante se encuentran a una misma temperatura T_1 y que reina una misma presión en todo el sistema. Hay que determinar la temperatura T_p de los productos de combustión. Como el proceso es adiabático y el trabajo útil es nulo, de (14.2.8) se desprende que la entalpía de la materia entrante ha de ser igual a la de la saliente:

$$\alpha H_{\text{comb.}}(T_1) + \beta H_{\text{oxid.}}(T_1) = \sum_i \gamma_{p,i} H_{p,i}(T_p), \quad (14.3.2)$$

en donde las H representan las entalpías molares de las diversas sustancias. Este resultado expresa, evidentemente, que el ΔH resultante de la reacción (14.3.1) es nulo.

Para aplicar la *ley de Hess*, observaremos que la reacción (14.3.1) equivale a la sucesión siguiente:



Como el ΔH de la reacción resultante ha de ser nulo, se verificará

$$\Delta H_r(T_1) + \Delta H_p = 0. \quad (14.3.4)$$

De acuerdo con (2.4.7),

$$\Delta H_p = \sum_i \gamma_{p,i} \int_{T_1}^{T_p} C_{p,i} dT, \quad (14.3.5)$$

en la que $C_{p,i}$ representa el calor molar a presión constante del producto genérico P_i . Al sustituir en (14.3.4), resulta

$$(14.3.6)$$

ecuación en T_p , cuya resolución proporciona la temperatura buscada. Si, como se indicó en el § 2.7, se expresan las $C_{p,i}$ como polinomios de segundo grado en T , (14.3.6) será una ecuación de tercer grado, que podrá resolverse sin dificultad mediante aproximación numérica.

§ 14.4.- Temperaturas y presiones de explosión

Una explosión puede ser considerada como una combustión muy rápida, que se produce generalmente confinada en un recinto cerrado, de volumen constante. Debido a su rapidez, la explosión se completa sin dar tiempo a una deformación apreciable del recinto - y, por tanto, sin realizar trabajo alguno - ni a la cesión de calor al ambiente. En consecuencia, la explosión puede ser representada por un *proceso adiabático a volumen constante*, sin realización de trabajo. Como la presión desarrollada puede ser muy elevada, poco después de completarse puede provocar la ruptura del recipiente y la expansión y enfriamiento de los gases originados. Así ocurre, por ejemplo, en las voladuras. El problema es ahora hallar la temperatura que alcanza el sistema apenas se ha completado la

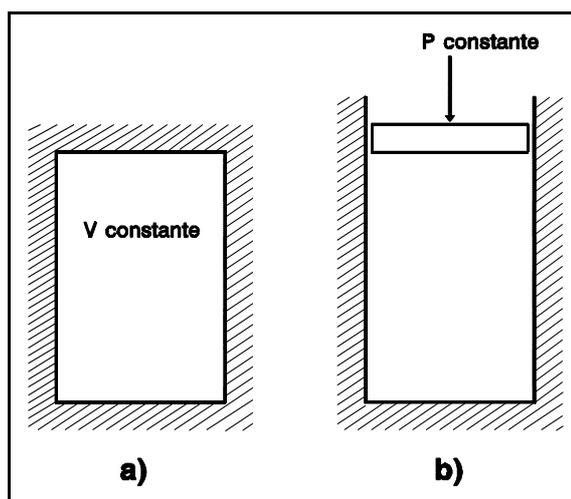


Figura 14.4.1

reacción explosiva y antes de que se inicie cualquier desplazamiento de las paredes. En la figura 14.4.1 a) se representa la situación.

Como se trata de un proceso adiabático a volumen constante en un sistema cerrado, sin realización de trabajo, la ecuación (1.4.6) impone que la energía interna U del sistema permanezca constante. Si se representa la reacción de explosión mediante la ecuación (14.3.1), será aplicable el esquema (14.3.3), sustituyendo las entalpías por energías internas. Se llega así al siguiente resultado, análogo al (14.3.4):

$$\Delta U_r(T_1) + \Delta U_p = 0 . \quad (14.4.1)$$

Por integración de (1.4.8) para cada producto y adición de los resultados se llega a una expresión análoga a (14.3.5):

$$\Delta U_p = \sum_i \gamma_{p,i} \int_{T_1}^{T_p} C_{vi} dT , \quad (14.4.2)$$

en donde C_{vi} representa el calor molar a volumen constante del producto genérico P_i . Finalmente, al sustituir en (14.4.1), se llega a la ecuación que sustituye a (14.3.6) en este caso:

$$\Delta U_r(T_1) + \sum_i \gamma_{p,i} \int_{T_1}^{T_p} C_{vi} dT = 0 , \quad (14.4.3)$$

la cual se resuelve igual que aquella.

La temperatura de explosión obtenida se llama *temperatura de explosión máxima*. Como se conoce la cantidad de gases producida, se podrá determinar la *presión de explosión máxima* mediante una ecuación de estado adecuada. Dado que la presión suele ser muy elevada, con la ecuación de estado del gas ideal se obtendría sólo un valor orientativo, que puede desviarse considerablemente del real.

La total analogía formal existente entre los resultados (14.4.3) y (14.3.6) nos lleva de la mano a creer que ha de ser posible llegar a este último razonando también sobre un sistema cerrado o *masa de control*. En efecto, bastará considerar un sistema cerrado, constituido por el combustible y el oxidante *separados*, a la temperatura T_1 y una presión p , que permanecerá constante. A continuación se mezclan, manteniendo T_1 y p , y reaccionan adiabáticamente a presión constante hasta llegar al estado final, en el que el sistema estará formado por los productos de combustión en el estado (T_p, p) , tal como se indica en la figura 14.4.1 b). Como se trata de un *proceso adiabático isobaro* sin realización de trabajo útil, de (1.4.9) se infiere que $\Delta H = 0$ y se satisfará (14.3.4). Al aplicar (14.3.5), se llega finalmente al mismo resultado (14.3.6).

§ 14.5.- Ecuaciones termodinámicas de estado

En el § 4.4 se llegó, entre otras, a las ecuaciones (4.4.6) y (4.4.12), que expresan $(\partial U/\partial V)_T$ y $(\partial H/\partial p)_T$ de una forma calculable con sólo la ayuda de la ecuación de estado del sistema. Estas ecuaciones son muy útiles en muchas aplicaciones y se las suele conocer como *ecuaciones termodinámicas de estado*. A continuación desarrollaremos algunos ejemplos, pero antes vamos a realizar una deducción más directa de dichas fórmulas, que en el § 4.4 aparecieron como consecuencia de unos cálculos que perseguían otros objetivos más amplios.

Para deducir la primera, partiremos de (4.3.2), que expresa dU en el plano (S, V) . Como buscamos $(\partial U/\partial V)_T$, tendremos que pasar al plano (T, V) . Para ello será preciso el cambio de variables siguiente:

$$\begin{array}{ccc} & & T \\ & & / \\ T & & S \\ \backslash & / & \backslash \\ & U & V \\ / & \backslash & \\ V & & V \end{array}$$

Entonces se verificará

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (14.5.1)$$

pero (4.3.2) indica que $(\partial U/\partial V)_S = -p$ y $(\partial U/\partial S)_V = T$, tal como se recogió en (4.3.6), y $(\partial S/\partial V)_T$ puede sustituirse por el valor dado por la fórmula de Maxwell (4.3.16). Se llega así a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (14.5.2)$$

que coincide exactamente con (4.4.6).

En cuanto a la segunda, tomaremos (4.3.3), que determina dH en el plano (S, p) , como punto de arranque. Para expresar $(\partial H/\partial p)_T$, tenemos que pasar al plano (T, p) con el cambio de variables siguiente:

$$\begin{array}{ccc} & & T \\ & & / \\ T & & S \\ \backslash & / & \backslash \\ & H & p \\ / & \backslash & \\ p & & p \end{array}$$

Análogamente al caso anterior,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T . \quad (14.5.3)$$

Ahora recurrimos a (4.3.3) y (4.3.17) para sustituir $(\partial H/\partial p)_S$, $(\partial H/\partial S)_p$ y $(\partial S/\partial p)_T$, con el siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \quad (14.5.4)$$

idéntico a (4.4.12).

Pasemos a los ejemplos de aplicaciones.

a) Gases ideales. - Por derivación parcial de la ecuación de estado (1.5.1) respecto de \mathbf{T} , con \mathbf{V} constante, resulta

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V V = nR , \quad (14.5.5)$$

de donde llegamos a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} . \quad (14.5.6)$$

Análogamente, al derivar respecto de \mathbf{T} , con \mathbf{p} constante, se obtiene

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR , \quad (14.5.7)$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T} . \quad (14.5.8)$$

Al sustituir (14.5.6) y (14.5.8) en las ecuaciones termodinámicas de estado (14.5.2) y (14.5.4), se comprueba que, *en los gases ideales*, $(\partial U/\partial \mathbf{V})_T$ y $(\partial H/\partial \mathbf{p})_T$ son nulas. La condición termodinámica (1.5.2), que se impuso en el § 1.5 como característica de los gases ideales, no es más que una consecuencia de la ecuación de estado (1.5.1), debida al *segundo principio de la Termodinámica*. Prevalece, pues, como único rasgo específico dicha ecuación de estado.

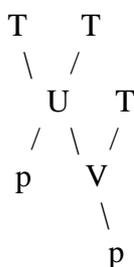
b) Diferencia entre las capacidades caloríficas. - En el § 1.5 se calculó la diferencia entre

las capacidades caloríficas de los gases ideales a presión constante y a volumen constante. Es interesante hallar una expresión más general, aplicable a cualquier sistema homogéneo y cerrado.

Si recordamos las expresiones (1.4.8) y (1.4.12) de las capacidades caloríficas C_v y C_p , así como la definición (1.4.10) de la entalpía H , podemos escribir

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \dots \\ \dots &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v. \end{aligned} \quad (14.5.9)$$

En esta fórmula nos encontramos con derivadas parciales de U respecto de T en los planos (T, p) y (T, V) . Recurriremos al siguiente cambio de variables para relacionar la una con la otra:



De este modo llegamos a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (14.5.10)$$

y, al sustituir en (14.5.9),

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (14.5.11)$$

que responde a la cuestión propuesta.

En los gases ideales, $(\partial U/\partial V)_T = 0$ y $p(\partial V/\partial T)_p = nR$, luego $C_p - C_v = nR$, resultado que coincide con el (1.5.7), al que se llegó en el estudio de los gases ideales realizado en el § 1.5.

Examinemos ahora el resultado general (14.5.11). En principio puede pensarse que C_p ha de ser mayor que C_v , puesto que, al calentar el sistema a presión constante, se expandirá realizando un cierto trabajo, que requerirá la absorción de más calor. Al desarrollar el producto de su segundo miembro, aparece un término $p(\partial V/\partial T)_p$, que puede interpretarse como aquella parte de la capacidad calorífica C_p que corresponde a dicho trabajo contra la presión p aplicada. Pero además hay otro término $(\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p$, que representa el trabajo que ha de realizarse contra las fuerzas de atracción intermoleculares, con el consiguiente aumento en la energía del

sistema. El factor $(\partial U/\partial V)_T$ se suele llamar "presión interna". En los gases es pequeño, en general, comparado con la presión p del sistema. En sistemas condensados (sólidos o líquidos) puede tomar valores importantes, del mismo orden que p . En éstos últimos se da a veces el caso de que $(\partial V/\partial T)_p < 0$, esto es que su coeficiente de dilatación α_p (1.2.2) es negativo. De ocurrir así, parece que $C_p - C_v$ podría ser también negativa. Los cálculos que siguen, basados en el *segundo principio*, van a poner de manifiesto que eso no es posible.

Podemos introducir una simplificación considerable en (14.5.11) si le aplicamos la *primera ecuación termodinámica de estado* (14.5.2). Resulta

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (14.5.12)$$

expresión calculable con sólo la ayuda de la ecuación de estado. Mediante derivación implícita,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad (14.5.13)$$

y, al sustituir en (14.5.12), llegamos a

$$C_p - C_v = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}. \quad (14.5.14)$$

El numerador del segundo miembro es inherentemente positivo y el denominador es siempre negativo, porque al aumentar la presión a temperatura constante, siempre disminuye V , o lo que es lo mismo, la compresibilidad (1.2.4) es siempre positiva. Aunque este hecho parezca evidente, veremos enseguida, en el § 14.7, que es necesario para la estabilidad interna del sistema. Podemos concluir que $C_p - C_v$ *no puede ser negativa*, cosa que no se evidenciaba en la fórmula (14.5.11), deducida con la única ayuda del primer principio.

c) Coeficiente de Joule-Thomson.- En el § 14.2 hemos definido dicho coeficiente mediante la fórmula (14.2.9), que es muy expresiva, pero poco manejable en la práctica. Por derivación implícita se llega fácilmente a expresarlo en función de derivadas de H :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}. \quad (14.5.15)$$

Con la ayuda de la *segunda ecuación termodinámica de estado* (14.5.4) y de (1.4.12), este resultado se convierte en

$$\mu = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}, \quad (14.5.16)$$

que permite el cálculo de μ , conocidas la ecuación de estado y la C_p del gas en cuestión. En particular, su numerador igualado a cero es la ecuación que determina la *temperatura de inversión*, a la que se anula μ . En el caso de un gas ideal, se comprueba fácilmente que $(\partial V/\partial T)_p = V/T$ y, por tanto, será $\mu = 0$ a cualquier temperatura.

Hay que advertir que la ecuación (14.5.6) es válida para una cantidad cualquiera de gas. Si se refiere a un mol, el volumen será el molar V_m y en el denominador aparecerá el calor molar C_p . Análogamente, si se hubiera tomado la unidad de masa, figurarían el volumen específico v y el calor específico c_p .

§ 14.6.- Diagramas termodinámicos

En general, como se vio al final del § 5.5, *el estado de todo sistema, homogéneo o heterogéneo, cerrado y en equilibrio, queda determinado por dos variables termodinámicas*. Esto permite representar gráficamente tales sistemas mediante un *diagrama bidimensional*, en un plano.

El diagrama más inmediato es el (V,p) , con el volumen en abscisas y la presión en ordenadas (figura 14.6.1). El trabajo de expansión reversible elemental pdV viene representado por el área elemental subtendida por la línea representativa de la transformación. En consecuencia, el trabajo reversible realizado durante un proceso cíclico será igual al área delimitada por la curva cerrada correspondiente.

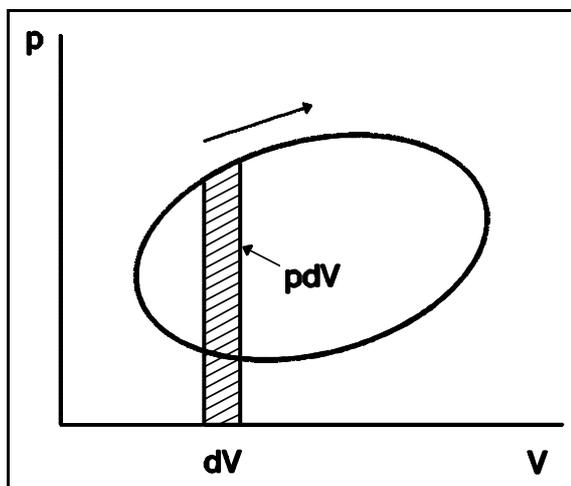


Figura 14.6.1

También se utiliza mucho el *diagrama entrópico*, en el que se toma la entropía en abscisas y la temperatura absoluta en ordenadas (figura 14.6.2). En este caso, el calor elemental TdS absorbido en un proceso reversible elemental estará representado por el área rayada en la figura. Análogamente al caso anterior, el calor absorbido durante un ciclo reversible será igual al área encerrada por la curva representativa del ciclo. Hay que tener presente que, como el calor ab-

sorbido en un ciclo ha de ser igual al trabajo realizado en el mismo, esa misma área medirá también dicho trabajo.

En los diagramas (V,p) y (S,T) las áreas representan energías. El diagrama entrópico se prefiere en muchas aplicaciones, ya que los procesos isotermos están representados por rectas horizontales y los adiabáticos *reversibles*, como en ellos es $dS = 0$, por rectas verticales. Los procesos adiabáticos irreversibles aparecerán como líneas que se desvían de la vertical hacia la derecha, tanto más acusadamente cuanto mayor sea la irreversibilidad.

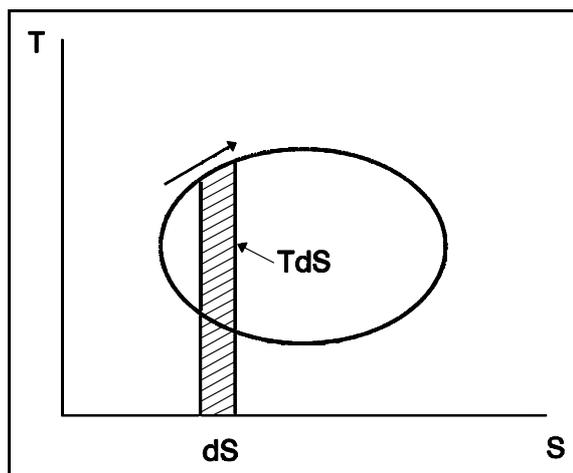


Figura 14.6.2

Para determinar el valor de un trabajo o un calor en los diagramas anteriores es preciso medir gráficamente un área, lo cual suele ser incómodo. Esta dificultad se soslaya con el *diagrama de Mollier* (S,H) , en el que las isentrópicas son rectas verticales, como en el entrópico, y las isentálpicas son rectas horizontales. Esto último le hace muy útil en el análisis de *sistemas abiertos*. En el § 14.2 se vio que el trabajo realizado por un flujo adiabático es igual a la caída de entalpía. En la figura 14.6.3 se representa el caso de una expansión adiabática entre una presión de entrada p_1 (estado 1) y una presión de salida p_2 . Si la expansión es reversible, el estado 2 de salida se encontrará sobre la isobara de p_2 , en la misma vertical que el 1. Cuando la expansión sea irreversible, el estado de salida 3 se encontrará a la derecha del 2, sobre la misma isobara. De este modo se aprecia cómo el trabajo irreversible es siempre menor que el reversible.

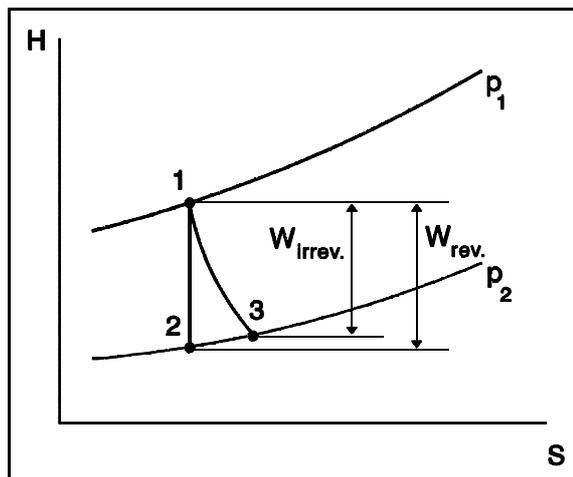


Figura 14.6.3

Las isobaras tienen una interesante propiedad en este diagrama. La primera de las ecuaciones (4.3.7) indica que *la pendiente de la tangente a una isobara en un punto es igual a la temperatura absoluta en el mismo*. Esto es muy útil en las construcciones gráficas sobre el diagrama. Además, como T es siempre positiva, las isobaras han de ser monótonas crecientes, como se ve en la figura 14.6.3.

§ 14.7.- Estabilidad del equilibrio

Como se vio en el § 4.2, los criterios de equilibrio se expresan mediante máximos o mínimos de funciones termodinámicas del sistema en estudio, tales como S , F o G . Al aplicarlos,

lo usual es limitarse a investigar los extremos relativos, sin entrar en el estudio de los requisitos que se requieren para que, en efecto, el equilibrio sea estable. Ahora vamos a explorar un entorno del estado de equilibrio para deducir en primer lugar las condiciones que aseguren su *estabilidad interna*. Finalmente estudiaremos el *equilibrio metastable*, que puede presentarse en muy diversas circunstancias.

a) Estabilidad mecánica interna. - En la figura 14.7.1 se dibuja un sistema formado por dos subsistemas cerrados idénticos, de igual volumen V , que se encuentran inicialmente a unas mismas T y p , separados por un tabique impermeable. Supondremos que permanecen constantes T y el volumen total $2V$ y que el sistema está en equilibrio. Si el tabique experimenta un ligero desplazamiento, de modo que el volumen del subsistema **1** sufra un pequeño aumento ε y el del **2** una disminución del mismo valor ε , se verificará

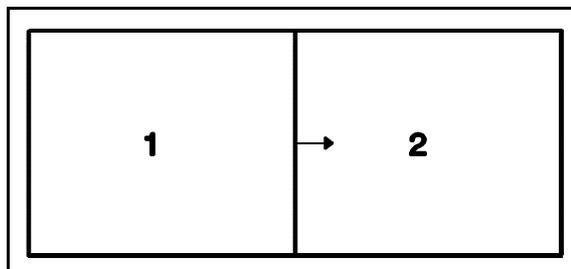


Figura 14.7.1

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_1 &= \varepsilon \\ \Delta V_2 &= -\varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (14.7.1)$$

Como el sistema se encontraba *en equilibrio a temperatura y volumen constantes*, le será aplicable el criterio (4.2.12), de *mínimo de energía libre*. Por consiguiente, al desviarlo ligeramente del equilibrio mediante el proceso descrito, tendrá que aumentar la F total. Podemos obtener expresiones aproximadas de los cambios hasta el segundo orden con los dos primeros términos del desarrollo en serie de Taylor:

$$\begin{aligned} \Delta F_1 &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \varepsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \varepsilon^2 \\ \Delta F_2 &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T (-\varepsilon) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (-\varepsilon)^2 \end{aligned} \quad (14.7.2)$$

y, al sumar,

$$\Delta F_{TOT} = \Delta F_1 + \Delta F_2 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \varepsilon^2 > 0, \quad (14.7.3)$$

ya que, como acabamos de indicar, F_{TOT} tiene que aumentar.

Transformaremos este resultado para facilitar su interpretación. Si derivamos la segunda ecuación (4.3.8), obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (14.7.4)$$

y, al aplicar en (14.7.3), teniendo en cuenta que ϵ^2 es inherentemente positiva, resulta

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad , \quad (14.7.5)$$

que equivale a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0 \quad , \quad (14.7.6)$$

lo que impone que *siempre que se aumenta isotérmicamente la presión aplicada a un sistema en equilibrio estable, se produce una disminución de volumen*. En otras palabras, *el coeficiente de compresibilidad isoterma χ_T (1.2.4) es siempre positivo*.

Este hecho tiene una amplísima comprobación experimental, hasta el punto de parecer evidente. Si la presión aplicada permanece constante y, por ejemplo, el volumen del sistema experimenta un pequeño aumento fortuito, su presión disminuirá, haciéndose ligeramente inferior a la aplicada. De este modo, tenderá a recuperar el volumen original. Ocurrirá lo contrario cuando el volumen disminuya ligeramente. La expresión (14.7.5) - o su equivalente (14.7.6) - es, pues, la condición de *estabilidad mecánica interna* del sistema ante fluctuaciones de su volumen.

Todo lo anterior se debe a que la F del sistema es mínima. Si éste se encontrara en un máximo de F , con los mismos cálculos llegaríamos a probar que $(\partial p/\partial V)_T$ sería positiva. El sistema se encontraría en un estado *absolutamente inestable*. Por ejemplo, bajo una presión aplicada constante, una pequeña fluctuación positiva del volumen del sistema haría aumentar su presión, con lo que crecerían todavía más el volumen y la presión del sistema, hasta llegar a su explosión. Por el contrario, si la fluctuación inicial de volumen fuese negativa, se desencadenaría una disminución acelerada de la presión del sistema, que conduciría a su aplastamiento o colapso mecánico bajo la presión del ambiente.

b) Estabilidad térmica interna.- Supongamos ahora que, permaneciendo constantes los volúmenes de los dos subsistemas **1** y **2**, de la figura 14.7.1, y la energía interna total del sistema, pasa una pequeña cantidad de calor ϵ del sistema **1** al **2**. A consecuencia de que no se realiza trabajo, por no variar los volúmenes, el primer principio indica que la energía interna U_1 experimentará una disminución igual al calor cedido ϵ y la U_2 un aumento del mismo valor:

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_1 &= -\varepsilon \\ \Delta U_2 &= \varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (14.7.7)$$

Como el volumen total y la energía del sistema no varían, será aplicable el criterio (4.2.10), de *máximo de entropía*. La pequeña desviación respecto del estado de equilibrio ocasionará, por tanto, una disminución de la **S** total. Análogamente al caso anterior,

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V (-\varepsilon) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (-\varepsilon)^2 \\ \Delta S_2 &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \varepsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \varepsilon^2 \end{aligned} \quad (14.7.8)$$

y

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \varepsilon^2 < 0, \quad (14.7.9)$$

puesto que ahora **S**_{TOT} tiene que disminuir.

De la primera fórmula (4.3.6) se desprende que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad (14.7.10)$$

luego, al derivar este resultado, sustituir en (14.7.9) y aplicar la expresión (1.4.8) de C_V , llegamos a

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0, \quad (14.7.11)$$

que obliga a que *la capacidad calorífica C_V sea siempre positiva*.

De nuevo nos encontramos con un resultado que se percibe como evidente y expresa la condición de *estabilidad térmica interna* de un sistema ante pequeños intercambios de calor. Si, por ejemplo, se encuentra en un ambiente a su misma temperatura y le cede accidentalmente una pequeña cantidad de calor, la temperatura del sistema disminuirá ligeramente y el ambiente tenderá a devolver calor al sistema. Por el contrario, si la entropía del sistema fuese mínima, el resultado (14.7.11) cambiaría de signo y C_V sería negativa. Entonces esa pequeña cesión de calor haría subir la temperatura del sistema, lo que aceleraría cada vez más la cesión de calor y llevaría paradójicamente a un calentamiento brutal y destructivo del sistema. Éste se encontraría, por tanto, en un estado de equilibrio *absolutamente inestable*.

c) Estabilidad química interna.- Para terminar el estudio de la estabilidad interna, supondremos que el tabique de la figura 14.7.1 es permeable a un cierto componente **i**, del cual pasa una pequeña cantidad de sustancia ϵ desde el subsistema **1** al **2**. Ambos subsistemas se encuentran a las mismas **T** y **p**, que permanecen constantes. Se verifica

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_i^1 &= -\epsilon \\ \Delta n_i^2 &= \epsilon \end{aligned} \right\} \quad (14.7.12)$$

y, como **T** y **p** son constantes, se satisfará el criterio (4.2.14), de *mínimo de entalpía libre*. De un modo similar a los dos casos precedentes,

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}(-\epsilon) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_{T,p,n_j}(-\epsilon)^2 \\ \Delta G_2 &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \epsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_{T,p,n_j} \epsilon^2 \end{aligned} \quad (14.7.13)$$

y

$$\Delta G_{TOT} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_{T,p,n_j} \epsilon^2 > 0, \quad (14.7.14)$$

porque G_{TOT} tiene que aumentar. Si derivamos la expresión (5.3.10) del potencial químico μ_i , del resultado anterior se deduce que

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} > 0. \quad (14.7.15)$$

Así pues, *al aumentar n_i (manteniendo **T**, **p** y las demás n_j constantes), ha de aumentar siempre el potencial químico μ_i* . Ésta es la condición de *estabilidad química interna*. Significa que, por ejemplo, si una fase se encuentra en equilibrio con otra y le cede una pequeña cantidad de un cierto componente, disminuye el potencial químico de éste y la fase tenderá a recuperarlo. En el caso en que **G** fuese máxima, ocurriría lo contrario, esto es aumentaría el potencial químico del componente cedido y aumentaría la tendencia a seguir cediéndolo indefinidamente. El sistema sería *absolutamente inestable*.

d) Equilibrios metastables.- Un sistema puede presentarse a veces en estados que gozan de *estabilidad interna*, esto es cuyas propiedades termodinámicas pueden alterarse progresivamente sin destruir el equilibrio, pero además *es posible otra configuración más estable* con la misma composición. Para pasar a ésta última tendría que producirse algún *proceso discontinuo*, tal como transformaciones de fases o reacciones químicas. Cuando se dan estas circunstancias, se dice que el sistema se encuentra en un *estado de equilibrio metastable*. Ilustraremos este tipo de situaciones con algunos ejemplos.

Puede desarrollarse un caso muy instructivo sobre un equilibrio binario líquido-líquido del tipo estudiado en el § 7.9 c). Consideraremos la situación de la figura 7.9.2.b), en la que son posibles dos fases líquidas distintas α y β . Aplicaremos la construcción de la figura 7.4.2, tal como se indica en la figura 14.7.2. La curva de entalpía libre molar

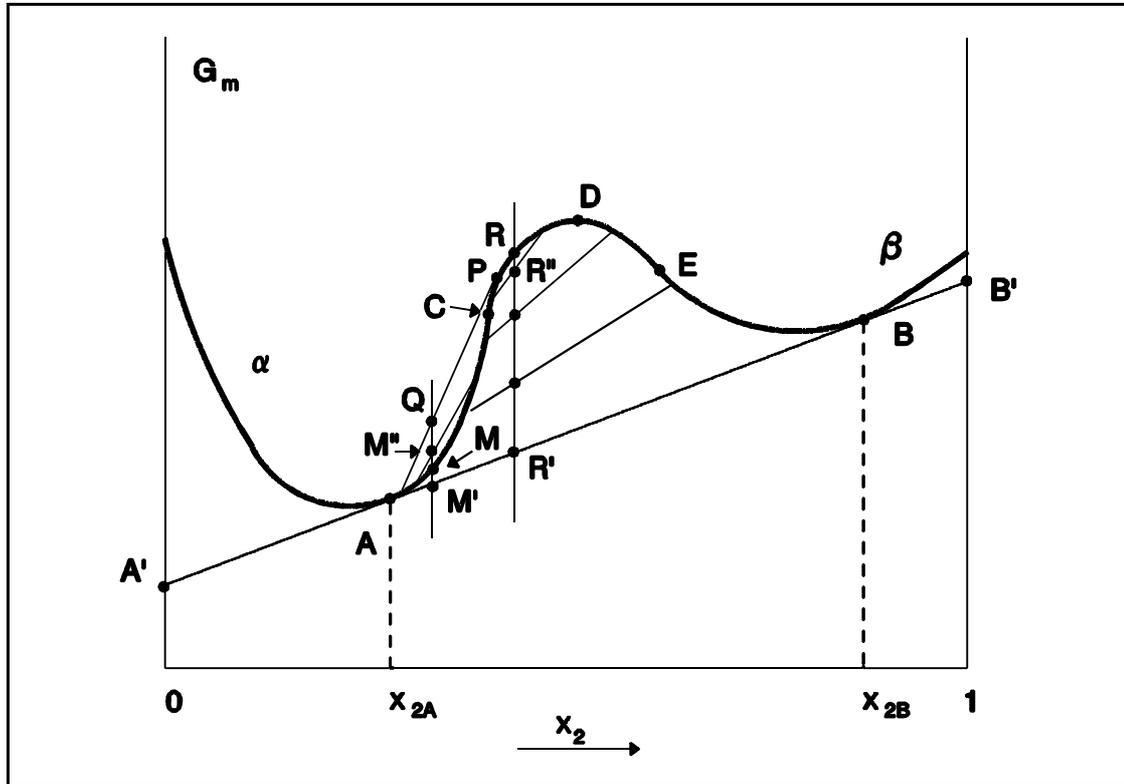


Figura 14.7.2

G_m del líquido presenta la forma que se dibujó en la figura 7.3.2 c), que muestra dos mínimos (cerca de A y B), un máximo D y dos puntos de inflexión C y E. Para toda composición contenida entre los puntos de tangencia A y B de la recta A'B', vimos en el § 7.4 que es estable una mezcla bifásica, tal como R', de disoluciones α y β , representadas por A y B.

Todo punto M del arco AC representa una disolución α menos estable que la mezcla bifásica M' de α y β , pero su existencia es posible en *equilibrio metastable*. Si, a consecuencia de una pequeña fluctuación, se desdobra en otras dos disoluciones, de concentraciones (medidas en x_2) ligeramente menores y mayores que la de M, el sistema

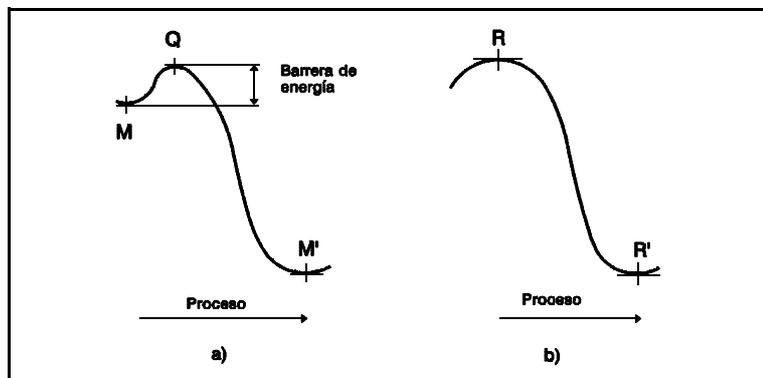


Figura 14.7.3

resultante M'' tendrá una G_m mayor que M , será menos estable que el M y tenderá a volver espontáneamente a la situación M de partida. Existe, por tanto, *estabilidad interna*. Así ocurrirá con fluctuaciones crecientes, hasta llegar a la tangencia, tal como en P , a partir de la cual se iniciará un decrecimiento progresivo de G_m , que conducirá al estado bifásico estable M' . Podemos concluir que, para pasar del *estado metastable* M al *estable* M' , es preciso superar una *barrera de energía* MQ , tal como se dibuja en la figura 14.7.3 a). El camino MQM' corresponde al proceso de paso del estado metastable M al estable M' . Si tomamos ahora un punto R del arco CE , todo desdoblamiento en dos fases conduce a estados, tal como el R'' , de entalpías libres decrecientes, hasta llegar al estado estable R' sin tener que superar barrera energética alguna. En consecuencia, todo estado R , contenido en el arco CE , es *absolutamente inestable*. Gráficamente se representa en la figura 14.7.3 b).

Con la construcción de la figura 7.2.1 se comprueba fácilmente, observando el segmento $O'N$, representativo de μ_2 , que este potencial químico va aumentando al recorrer el arco AC de la figura 14.7.2. En dicho arco se satisface, pues, la condición (14.7.15) de *estabilidad química interna*. En el arco CE ocurre lo contrario y el sistema resulta ser *absolutamente inestable*.

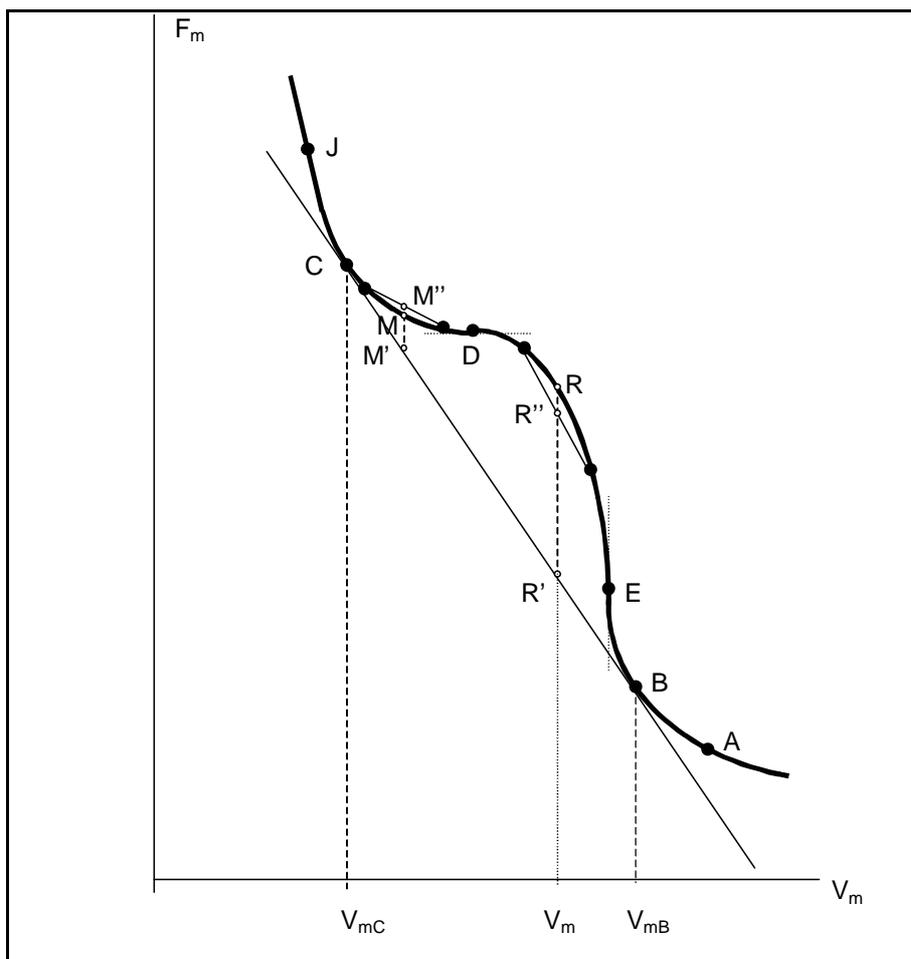


Figura 14.7.4

Cuando se estudió la ecuación de estado de *van der Waals* en el § 6.5, se vio en la figura 6.5.1 que las isothermas presentan un arco sinuoso **CB** en la región de saturación. De una manera parecida a la que acabamos de seguir, vamos a comprobar que las zonas de pendiente negativa, próximas respectivamente a **C** y **B**, son de líquido o gas *metastables*, que satisfacen la condición de *equilibrio mecánico interno* (14.7.5), y que la central, de pendiente positiva, es *absolutamente inestable*.

En la figura 6.5.1, nos situaremos en la isoterma T_1 y vamos a investigar el equilibrio en las diversas situaciones posibles a dicha temperatura para distintos valores del volumen molar. En cada una de ellas, el sistema se encontrará a temperatura y volumen constantes, luego será de aplicación el criterio (4.2.12) y habrá que buscar los mínimos de la *energía libre* F . En la figura 14.7.4 se representa F_m en función de V_m . Como, de acuerdo con la segunda ecuación (4.3.8), es $(\partial F / \partial V)_T = -p$, dicha función será monótona decreciente. En la parte derecha será estable la forma gaseosa y en la izquierda la líquida. Además, para que ambas formas no sean absolutamente inestables, es necesario que se satisfaga la condición (14.7.4) de *estabilidad mecánica interna*, lo que implica que $(\partial^2 F / \partial^2 V)_T$ sea positiva y la curva vuelva su concavidad hacia arriba en las zonas de estabilidad respectivas. La curva de energía libre F_m tendrá que tener, por tanto, la forma sinuosa dibujada en la figura 14.7.4, con dos puntos de inflexión **D** y **E**. Tracemos la tangente común **BC**. Si partimos del punto **A**, en el estado gaseoso, y vamos reduciendo el volumen a temperatura constante, el sistema permanecerá en forma de gas hasta llegar al punto **B**. Si proseguimos hasta, por ejemplo el volumen V_m , la F_m del sistema *homogéneo* vendría dada por la ordenada del punto **R**. Ahora bien, si se forma una mezcla *heterogénea* con n_g moles de gas **B** y n_l moles de líquido **C**, de acuerdo con la figura 7.1.4 y la ecuación (7.1.7) de *la regla de la palanca*, su energía libre será la ordenada del punto **R'** sobre el segmento **CB**, tal que

$$x = \frac{n_B}{n} = \frac{MR'}{R'B} = \frac{V_m - V_{mC}}{V_{mB} - V_m}, \quad (14.7.16)$$

en donde hemos introducido la *calidad*, definida por (6.5.2).

Evidentemente, $F_{mR'} < F_{mR}$, luego la forma más estable será la mezcla de líquido y gas en dicha proporción. Esta mezcla se encuentra en el *intervalo de saturación* de la figura 6.5.1. Conviene observar que, a consecuencia de la segunda ecuación (4.3.8), las fases **B** y **C** se encuentran a una misma presión, que es la *presión de saturación* a la temperatura de la isoterma.

En el intervalo (V_{mC}, V_{mB}) , la forma homogénea es *inestable*, pero no en el mismo grado en todos sus puntos. En los arcos **CD** y **BE**, hasta los puntos de inflexión **D** y **E**, el sistema homogéneo es *metastable*. Si, por una fluctuación aleatoria, un sistema **M** se descompusiese en una mezcla de otros dos, de volúmenes molares ligeramente diferentes, en la figura 14.7.4 se observa que tal mezcla tendría una energía libre ligeramente mayor y tendería, por tanto, a recuperarse espontáneamente el estado homogéneo **M**. En todo caso, la forma heterogénea **M'** será la más estable, pero para que se forme es preciso que se inicie la *vaporización* de una pequeña cantidad de materia; de no ser así, sería posible la permanencia en estado líquido metastable. Algo análogo ocurre sobre el arco **BD**: es posible que persista la forma gaseosa en

equilibrio metastable y para que se forme la mezcla heterogénea más estable tiene que producirse la *condensación* de un poco de gas. En el arco **DE** la situación es radicalmente diferente. Si un sistema homogéneo **R** se desdobra en otros dos ligeramente diferentes, en la figura 14.7.4 se observa que la mezcla tendrá una energía libre menor y será más estable, luego los estados de ese arco son *absolutamente inestables*. En dicho arco, $(\partial^2 F / \partial^2 V)_T$ es positiva (concavidad hacia abajo) y no se satisface la condición (14.7.4) de *estabilidad mecánica interna*. Sobre los arcos **CD** y **BE**, por el contrario, sí se satisface. Si una fluctuación aleatoria en el estado **R** origina una mezcla de dos fases ligeramente diferentes, éstas tenderán espontáneamente a irse separando más y más, hasta los estados **B** y **C**.

En los cuerpos puros pueden darse muchos equilibrios metastables. En la figura 14.7.5 volvemos sobre el diagrama de equilibrio que se estudió en el § 6.2 (figura 6.2.1). Las líneas de equilibrio bifásico no tienen por qué detenerse en el punto triple **A**. Sus ecuaciones - del tipo (6.2.1) - son igualmente válidas a uno y otro lado de dicho punto, tal como indican las extensiones dibujadas con línea de trazos. Si, por ejemplo, tomamos un líquido en equilibrio con su vapor, sobre la rama **AC**, y enfriamos cuidadosamente el sistema, siguiendo la línea de equilibrio líquido-vapor **CC'**, a veces es posible atravesar el punto triple **A** y adentrarse en la región de estabilidad del sólido, sobre el arco **AC'**, sin que se destruya el equilibrio líquido-vapor.

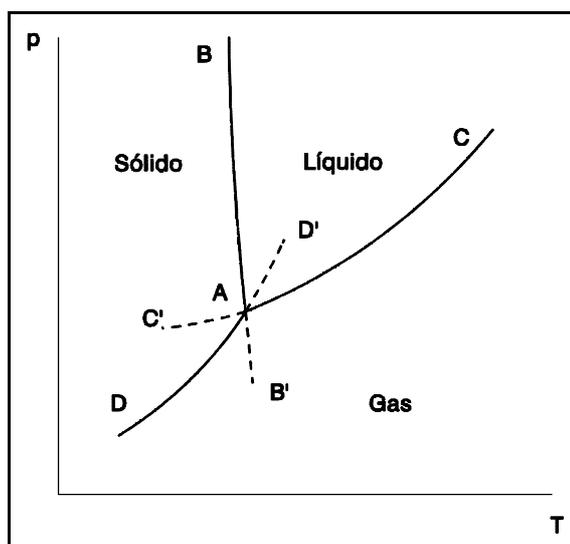


Figura 14.7.5

Se obtiene así *líquido subenfriado, en equilibrio metastable con vapor*. Este fenómeno puede observarse con el agua y es bastante pronunciado con algunos metales, como el níquel. En cualquier punto del arco **AC'** la presión de vapor del líquido subenfriado es mayor que la del equilibrio estable sólido-vapor (línea **AD**), lo que pone de manifiesto el carácter metastable del equilibrio entre el líquido subenfriado y el vapor. También es posible el *sobrecalentamiento* sólido-vapor, según **AD'**, aunque es mucho menos frecuente. Algo parecido ocurre con el equilibrio metastable sólido-líquido sobre **AB'**.

Un caso muy frecuente de *equilibrio metastable* es el de los reactivos de una reacción química espontánea. A temperatura y presión constantes, el diagrama de entalpía libre tiene la forma de la figura 14.7.3 a) y, para que se produzca la reacción, ha de superarse una *barrera de energía*. En Cinética Química se demuestra que la velocidad de la reacción dependerá de la altura de la barrera y de la temperatura a que se encuentre el sistema.