

# Apuntes de Fisicoquímica aplicada

Antonio Ceballos de Horna  
Departamento de Química Física  
Facultad de Farmacia  
Universidad de Salamanca

31 de marzo de 2008

# Capítulo 1

## Fundamentos de Termodinámica

### 1.1. Conceptos básicos

Una de las metodologías que utiliza la Fisicoquímica para abordar el estudio de las propiedades de la materia es la termodinámica. La termodinámica estudia intercambios de energía entre un sistema y sus alrededores y cómo afectan a las propiedades macroscópicas del propio sistema. La termodinámica aborda el estudio de la materia desde una perspectiva "macroscópica", es decir, tal y como aparece ante nuestros sentidos, sin preocuparse de su estructura atómico-molecular (de sus aspectos "microscópicos"). En realidad, los principios básicos de la termodinámica se establecieron históricamente antes de que la comunidad científica aceptase de forma generalizada la estructura atómico-molecular de la materia. La termodinámica permite obtener multitud de relaciones entre propiedades macroscópicas de un sistema. Es necesario, en primer lugar, establecer algunos conceptos básicos:

**Sistema termodinámico:** Se llama sistema a la porción de materia objeto de nuestro estudio. La parte del universo que puede interactuar con él (intercambiar materia y/o energía) se llama entorno (o alrededores o ambiente). El sistema se separa del entorno por unas paredes, reales o ficticias, que pueden ser:

**-permeables:** si permiten el paso de materia a su través.

**-impermeables:** si no permiten el paso de materia.

**-diatérmicas:** si son conductoras del calor.

**-adiabáticas:** si no permiten el paso de calor.

**-móviles:** si pueden desplazarse.

**-inmóviles o rígidas:** si no pueden desplazarse.

Un sistema termodinámico puede ser:

**-abierto:** si puede intercambiar materia y/o energía con los alrededores.

**-cerrado:** si puede intercambiar materia pero no energía con los alrededores.

**-aislado:** si no puede intercambiar ni materia ni energía con los alrededores.

**Propiedades termodinámicas:** para caracterizar un sistema es necesario conocer los valores de una serie de propiedades como composición, volumen, presión, temperatura, etc. Estas propiedades pueden ser de dos tipos:

**-Intensivas:** no dependen de la cantidad de materia presente en el sistema (ej. densi-

dad, índice de refracción, concentración, etc.)

**-Extensivas:** dependen de la cantidad de materia presente en el sistema, aumentando con ella (ej. masa, volumen, etc.)

**Ecuación de estado:** La experiencia nos dice que basta fijar los valores de algunas propiedades termodinámicas para que todas las demás tengan un valor determinado, es decir, para fijar el *estado del sistema*. Así, en una sustancia pura en una sola fase es necesario y suficiente fijar el valor de dos propiedades termodinámicas ( P y T, p. ej.) para fijar el estado del sistema. En ocasiones se conocen ecuaciones matemáticas que relacionan propiedades termodinámicas de un determinado sistema ( generalmente empíricas) que se conocen como ecuaciones de estado. Seguramente la más conocida es la ecuación de estado de los gases ideales:  $PV = nRT$ .

**Equilibrio termodinámico:** Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades no cambian con el tiempo, ni siquiera cuando se suprime el contacto entre el sistema y los alrededores. El equilibrio termodinámico requiere:

**-Equilibrio mecánico:** todas las fuerzas que actúan sobre el sistema deben estar equilibradas.

**-Equilibrio material:** No debe haber reacciones químicas ni flujos netos de materia entre las distintas partes del sistema.

**-Equilibrio térmico:** La temperatura debe ser homogénea en todo el sistema.

**Proceso termodinámico:** si un sistema no está en equilibrio, sus propiedades cambian con el tiempo. Se dice que experimenta un proceso. Un proceso especialmente importante en termodinámica es el **proceso reversible**, en el que el sistema se encuentra siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio ( el proceso se llama también cuasiestático). Sólo un proceso de este tipo se puede describir en términos de variables termodinámicas.

Algunos procesos termodinámicos reciben nombres especiales:

- **isotérmicos:** a temperatura constante
- **isobáricos:** a presión constante
- **isocóricos:** a volumen constante
- **adiabáticos:** sin intercambio de calor con los alrededores.

### 1.1.1. Trabajo

Existen dos formas por las que un sistema puede intercambiar energía con los alrededores: intercambio de calor y realización de trabajo. Consideraremos en primer lugar este último. El concepto de trabajo en termodinámica es el mismo que en mecánica. Se realiza un trabajo cuando una fuerza produce un desplazamiento en el sistema.

En los procesos termodinámicos pueden darse trabajos de distintos tipos (eléctrico, superficial, etc.) pero por el momento nos limitaremos a considerar el más habitual que es el asociado a un cambio de volumen en el sistema, llamado trabajo de expansión, de volumen o P-V. Supongamos un gas encerrado en un cilindro con un pistón (fig. 1.1). Si la presión exterior es infinitesimalmente mayor que la del gas, se producirá un desplazamiento del pistón,  $dx$ , hasta que se igualen las dos presiones. La fuerza

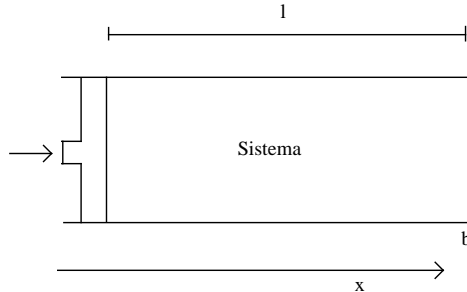


Figura 1.1: Gas en un cilindro con pistón

ejercida por el exterior sobre el pistón es igual a la ejercida por el sistema ( tercera ley de Newton ) e igual a  $P.S$ , siendo  $S$  la superficie del pistón; por tanto:

$$\delta w = P.Sdx$$

El volumen del gas es  $V = S.l = S( b - x )$ , por lo que  $dV = -S dx$  y, por tanto:

$$\delta w = -PdV \quad (1.1)$$

o bien, para un proceso reversible finito, el trabajo entre dos estados 1 y 2 es:

$$W = - \int_1^2 PdV \quad (1.2)$$

Esta integral es igual al área comprendida bajo la curva en un diagrama  $P-V$ . En la figura 1.2 se representan en esquema dos procesos diferentes entre los mismos estados inicial y final; en el de la izquierda, se aumenta primero el volumen, a presión constante y después se modifica la presión a volumen constante. En el de la derecha se cambia primero la presión y luego el volumen. Es claro que, según el camino recorrido entre los estados inicial y final, el área comprendida bajo la curva es distinta y, por tanto, el trabajo es diferente. El trabajo, pues, no es una función de estado; por ello, su símbolo es  $W$  y no  $\Delta W$ , que representaría una diferencia entre trabajos en dos estados diferentes, algo que no existe. Hay algunos casos de procesos reversibles en los que el cálculo del trabajo resulta muy sencillo:

a) *Proceso isócoro:*

Si el volumen se mantiene constante,  $dV=0$  y, evidentemente, el trabajo de expansión es nulo:

$$\delta w = 0; \quad W = 0 \quad (1.3)$$

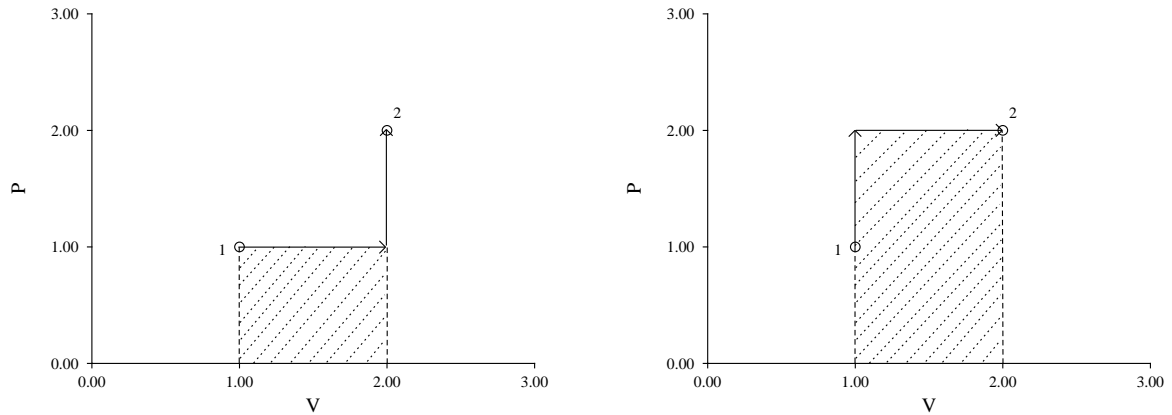


Figura 1.2: Dos procesos diferentes para pasar del mismo estado inicial al mismo estado final. El trabajo (área bajo la curva) es claramente distinto en los dos casos

b) *Proceso isobárico:*

Al ser el proceso isobárico, la presión puede salir fuera de la integral en la ecuación (1.2) y:

$$W = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V \quad (1.4)$$

c) *Expansión isotérmica y reversible de un gas ideal:*

$$\delta w = -PdV = -nRT \frac{dV}{V} \quad (1.5)$$

al ser un proceso a  $T=\text{cte}$ ,  $T$  puede salir fuera de la integral y queda:

$$W = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.6)$$

### 1.1.2. Calor

El calor es la energía transferida entre un sistema y su entorno como consecuencia de una diferencia de temperatura entre dicho sistema y una parte de su entorno. Cuando dos cuerpos con temperaturas diferentes se ponen en contacto, se observa un flujo de calor del más caliente al más frío, hasta alcanzar finalmente un equilibrio térmico. Si las masa y temperaturas iniciales son,  $m_1, m_2, T_1$  y  $T_2$ , con  $T_2 > T_1$ , y no hay cambios de fase ni reacciones químicas y el conjunto de los dos cuerpos está aislado del entorno, se comprueba experimentalmente que se cumple:

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1) = Q \quad (1.7)$$

donde  $Q$  es el calor que pasa del cuerpo 2 al 1,  $T_f$  es la temperatura final y  $c_1$  y  $c_2$  dos constantes (aproximadamente) que dependen de la naturaleza de cada cuerpo. Se

llaman capacidades caloríficas específicas o, más brevemente, calores específicos (calor necesario para elevar un grado la temperatura de la unidad de masa de la sustancia de que se trate).

En realidad, los calores específicos no son constantes sino función de la temperatura y de la presión; por ello, el calor debe expresarse, de forma más correcta, para un proceso infinitesimal:

$$\delta q = mc_e dT \quad (1.8)$$

donde, como es habitual, el calor específico se designa como  $c_e$ .

Para un cambio finito:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_e dT \quad (1.9)$$

ecuación que se reduce a la (1.7) si  $c_e$  puede suponerse constante entre  $T_1$  y  $T_2$ .

El producto  $C = mc_e$  se llama capacidad calorífica y es una propiedad extensiva, contrariamente al calor específico, que es intensivo. El calor específico es la capacidad calorífica por unidad de masa:  $c_e = C/m$ . La capacidad calorífica por unidad de cantidad de sustancia ( $C/n$ , donde  $n$  es la cantidad de sustancia, en moles) se llama calor molar y se expresa como  $c_p$  o  $c_v$ , según que el calor transferido sea a presión o a volumen constante.

Por tanto,  $c_p$  y  $c_v$  son iguales a:

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{\delta q_v}{\delta T} \quad c_p = \frac{1}{n} \frac{\delta q_p}{\delta T} \quad (1.10)$$

Por convenio, se considera positivo el calor cuando fluye desde los alrededores al sistema (cuando el sistema gana energía) y negativo en caso contrario. La unidad de calor en el SI es el Julio (J), puesto que el calor es una forma de energía o, más bien, una forma de transferencia de energía; sin embargo, todavía se utiliza con frecuencia la caloría (cal) que se define por la ecuación:

$$1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J}$$

## 1.2. Principio cero de la termodinámica

La termodinámica se desarrolla a partir de unos principios basados en hechos experimentales. Después de establecidos los demás, se consideró necesario introducir otro, denominado *principio cero*, que se enuncia como "**dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí**". Existe equilibrio térmico entre dos sistemas cuando sus propiedades no cambian al estar separados por una pared diatérmica.

## 1.3. Primer principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica es una aplicación del principio de conservación de la energía. En cualquier proceso termodinámico, la energía total (sistema más

alrededores) se mantiene constante. Establece una función de estado, la energía interna,  $U$ , consecuencia de los movimientos moleculares e interacciones entre las moléculas del sistema (aunque en realidad, estrictamente, la termodinámica no se ocupa de la estructura molecular de la materia). Si en un determinado proceso se realiza trabajo y se intercambia calor entre un sistema y sus alrededores, el trabajo no es, en general, igual al calor. La diferencia se traduce en una variación en la propia energía del sistema (energía interna). Para un proceso infinitesimal:

$$dU = \delta q + \delta w$$

o bien, para un proceso finito:

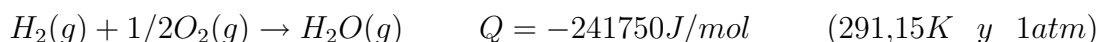
$$\Delta U = Q + W$$

Cualquiera de estas dos ecuaciones constituye una expresión matemática del primer principio de la termodinámica.

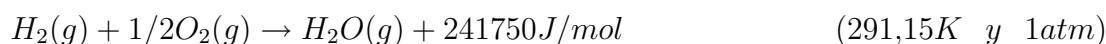
## 1.4. Termoquímica

La termoquímica estudia los intercambios de calor ( $Q$ ) que acompañan a las reacciones químicas (calores de reacción). Constituye una aplicación del primer principio de la termodinámica. Como consecuencia de una reacción química puede producirse un flujo de calor desde el sistema a los alrededores, en cuyo caso se habla de una reacción exotérmica (calor negativo) o bien desde los alrededores al sistema, llamándose la reacción endotérmica (calor positivo).

Así, una reacción exotérmica como la de  $H_2$  con  $O_2$  para dar  $H_2O$ , puede escribirse:



o bien:



En termoquímica debe especificarse el estado físico de reactivos y productos, así como sus posibles formas alotrópicas (carbono grafito o diamante, azufre rómbico o monoclinico, etc.). Por ejemplo, en la reacción anterior el calor desprendido no es el mismo si el agua queda en estado líquido (la diferencia es el calor de vaporización del agua) o el calor de combustión del grafito no es el mismo que el del diamante.

El calor no es una función de estado, sin embargo hay dos casos en los que el calor de reacción equivale a la variación de una función de estado:

a) Reacción a volumen constante

$$\Delta U = W + Q \quad dU = \delta w + \delta q = -PdV + \delta q$$

Si el volumen es constante,

$$dU = \delta q \quad \Delta U = Q_v$$

b) Reacción a presión constante

$$\Delta U = Q + W$$

Si la presión es constante,

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_P - P\Delta V \\ Q_P &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)\end{aligned}$$

es decir, el calor equivale a la variación de  $U + PV$ , que es una función de estado, puesto que  $U$ ,  $P$  y  $V$  lo son. Esta función de estado se denomina entalpía:

$$H \equiv U + PV$$

Por tanto:

$$Q_P = \Delta H$$

### 1.4.1. Relación entre $\Delta U$ y $\Delta H$

A partir de la definición de entalpía podemos escribir:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (1.11)$$

En una reacción en la que sólo intervienen sólidos y/o líquidos, generalmente las variaciones de presión y volumen son muy pequeñas y, por tanto:  $\Delta H \simeq \Delta U$ .

Si en la reacción intervienen gases y puede suponerse comportamiento ideal:

$$\Delta H \simeq \Delta U + \Delta\nu RT \quad (1.12)$$

donde  $\Delta\nu$  es la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos gaseosos y la de los reactivos.

### 1.4.2. Estados normales de sustancias puras

Dado que las funciones termodinámicas ( $U$ ,  $H$ , etc.) dependen del estado del sistema, es conveniente establecer unos estados normales o estándar o de referencia. Para una sustancia pura sólida o líquida, se considera su estado normal, la propia sustancia a la presión de 1 bar y a la temperatura de trabajo. En el caso de una sustancia pura gaseosa, se toma como estado normal la propia sustancia, supuesta gas ideal, a la presión de 1 bar y a la temperatura de trabajo. Habitualmente se representan con el superíndice  $^0$ , con la temperatura como subíndice:  $H_T^0$ ,  $U_{298}^0$ , etc.

### 1.4.3. Entalpías normales de reacción

Se llama entalpía normal de reacción,  $\Delta H_T^0$  a la variación de entalpía cuando los números estequiométricos de los reactivos puros, en sus respectivos estados normales, se transforman en productos. Así, para la reacción:

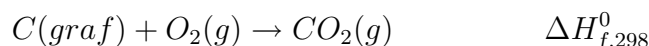


$$\Delta H_T^0 = lH_{L,T}^0 + mH_{M,T}^0 - (aH_{A,T}^0 + bH_{B,T}^0) \quad (1.14)$$



### 1.4.4. Entalpías normales de formación

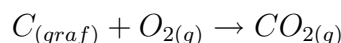
Es posible medir o calcular variaciones de entalpía, pero no se puede conocer el valor de entalpías absolutas de las distintas sustancias. Para poder tabular datos de entalpías se utilizan las entalpías normales de formación. La entalpía normal de formación de una sustancia es la variación de entalpía cuando se forma un mol de esa sustancia a partir de sus elementos en sus formas más estables, a la presión de 1 bar. P. ej., para el  $CO_2$ , la entalpía normal de formación será la entalpía de la reacción:



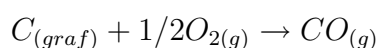
Debe especificarse que se trata de grafito, que es la forma alotrópica más estable del carbono en condiciones habituales. La forma de representar las entalpías normales de formación es  $\Delta H_{f,298}^0$ . Generalmente se tabulan a  $25^\circ C$ , pero no necesariamente. La temperatura se indica como un subíndice. Por convenio, se establece que la entalpía de los elementos en sus formas más estables, a  $25^\circ C$  y un bar es cero.

### 1.4.5. Ley de Hess

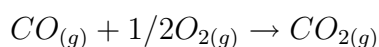
La ley de Hess es una consecuencia inmediata del hecho de que la energía interna y la entalpía son funciones de estado. Puede enunciarse como: **el calor de reacción, a volumen o a presión constantes depende sólo del estado inicial y final y no del camino recorrido**, es decir, la entalpía o la energía interna de una reacción es la suma de los valores correspondientes a los pasos de reacción en que pueda dividirse. Por ejemplo, la entalpía de la reacción:



es la suma de las correspondientes a:



y



### 1.4.6. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de reacción. Ecuación de Kirchhoff

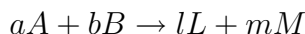
La entalpía de reacción depende de la temperatura y de la presión. La ecuación de Kirchhoff permite obtener la variación de la entalpía de reacción con la temperatura, a presión constante. Puesto que, a presión constante,  $\delta q = dH$ , la ecuación 1.10 puede escribirse:

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.15)$$

y, por tanto, para una entalpía de reacción

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p \quad (1.16)$$

Para la reacción:



$$\Delta c_p = lc_p(L) + mc_p(M) - ac_p(A) - bc_p(B).$$

Integrando entre dos temperaturas,  $T_1$  y  $T_2$ :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad \text{Ecuación de Kirchhoff} \quad (1.17)$$

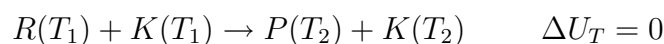
Si  $\Delta c_p$  puede considerarse independiente de la temperatura:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta c_p(T_2 - T_1)$$

En caso contrario deben ponerse los valores de  $c_p$  en función de la temperatura antes de calcular la integral. En las tablas de datos termodinámicos se dan habitualmente en la forma  $c_p = a + bT + cT^{-2}$ , donde a, b y c son constantes características de cada sustancia, obtenidas a partir del ajuste de datos experimentales.

### 1.4.7. Determinación experimental de calores de reacción

En muchas reacciones, el calor de reacción puede medirse con aparatos llamados calorímetros. Uno de ellos es el calorímetro adiabático o bomba calorimétrica. La bomba calorimétrica está rodeada de paredes adiabáticas. En su interior hay un recipiente donde tiene lugar la reacción, cuyas paredes son buenas conductoras del calor. Entre ambas paredes se coloca una cierta cantidad de agua con un agitador para hacerla homogénea y un termómetro para medir su temperatura. Al producirse la reacción se observa un cambio en la temperatura del agua (ascenso para una reacción exotérmica, descenso para una endotérmica). Una primera estimación del calor de reacción podría hacerse suponiendo que sólo se intercambia calor con el agua, que puede calcularse fácilmente conociendo la masa de ésta, su calor específico y la variación de temperatura. Sin embargo, no sólo el agua desprende o absorbe calor, sino también todo el resto del calorímetro. Más preciso es calibrar el calorímetro, para determinar su capacidad calorífica, lo que puede hacerse de dos formas: haciendo que tenga lugar una reacción de calor conocido o suministrar un calor conocido mediante el paso a través de una resistencia situada dentro del agua de una corriente eléctrica de intensidad conocida. Consideremos este último caso. El proceso que tiene lugar es:



es decir, los reactivos (R) se transforman en productos (P) (reacción) y a la vez, la temperatura pasa de  $T_1$  a  $T_2$  no sólo para las especies químicas que intervienen en

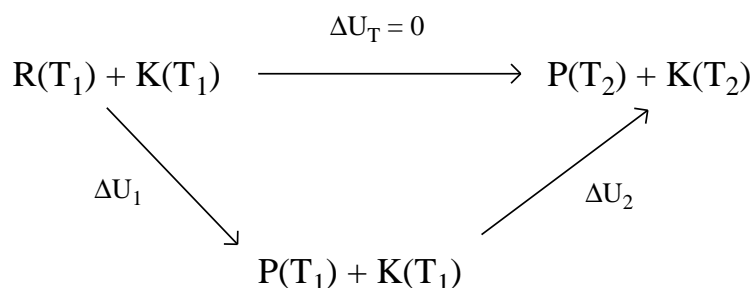
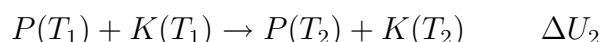
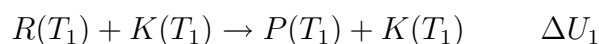


Figura 1.3: Esquema del proceso que tiene lugar en el calorímetro, descompuesto idealmente en dos etapas.

la reacción sino para el conjunto del calorímetro (K). Supongamos que idealmente descomponemos el proceso global en dos, reacción y cambio de temperatura:



Es claro que la suma de estos dos procesos da el global, por lo que la variación de cualquier función de estado,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , etc., debe ser la misma por los dos caminos. El calor involucrado en la primera etapa es el calor de reacción a  $T_1$  (lo que se quiere medir) y el de la segunda, el calor necesario para llevar los productos de reacción y el resto del calorímetro de  $T_1$  a  $T_2$ . Llamamos  $\Delta U_1$  y  $\Delta U_2$  a las variaciones de energía interna en cada etapa. El proceso global es adiabático, es decir,  $Q=0$  (paredes adiabáticas) y el trabajo es prácticamente cero, puesto que el volumen casi no cambia (el trabajo asociado al pequeño cambio de volumen del agua por el cambio de temperatura es despreciable). Por tanto, según el primer principio de la termodinámica,  $\Delta U_T = 0$ . Al ser la energía interna una función de estado, su variación depende sólo de los estados inicial y final, por lo que:

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \qquad \Delta U_1 = -\Delta U_2$$

Así, para determinar  $\Delta U_1$  (calor de reacción, al ser el proceso a volumen constante) basta medir el calor necesario para llevar la temperatura de los productos de la reacción

de  $T_1$  a  $T_2$ . Ello puede hacerse haciendo pasar una corriente eléctrica de intensidad  $I$  a través de una resistencia eléctrica ( $R$ ) sumergida en el agua, con una diferencia de potencial  $\phi$ , durante el tiempo necesario ( $t$ ) para que la temperatura pase de  $T_1$  a  $T_2$ . Según la ley de Joule, el calor disipado por la corriente eléctrica es:

$$Q_{elect.} = \Delta U_2 = I^2.R.t = I.\phi.t$$

Para que el calor de una reacción pueda medirse por este procedimiento, ésta debe cumplir varios requisitos:

- única
- completa (equilibrio muy desplazado a la derecha)
- rápida (para evitar errores por pérdidas de calor)
- calor elevado en valor absoluto (mayor precisión en la medida)

Unas reacciones que cumplen generalmente estos requisitos son las de combustión.

### 1.4.8. Valor energético de los alimentos

El hombre puede obtener energía (capacidad para realizar trabajo) a partir de hidratos de carbono, lípidos, proteínas y alcohol, presentes en alimentos y bebidas.

La energía bruta de un alimento depende de su contenido en nutrientes energéticos, que puede medirse en una bomba calorimétrica. Debe tenerse en cuenta que, aunque en el metabolismo de los alimentos los mecanismos de oxidación no son los mismos que los que tienen lugar en la bomba calorimétrica, el hecho de que, a  $V$  o  $P$  constantes, el calor sea equivalente a la variación de funciones de estado,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ , respectivamente, hace que su valor dependa sólo de los estados inicial y final y no del camino recorrido. Así pues, el calor medido en el calorímetro es válido siempre que los estados inicial y final sean los mismos.

El calor liberado en la oxidación de glúcidos, grasas y alcohol en la bomba calorimétrica es prácticamente equivalente a la energía obtenida por el organismo, mientras que la oxidación de proteínas a nivel celular es incompleta. En este último caso, en el organismo se encuentra urea y amoníaco entre los productos finales.

## 1.5. Segundo principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica indica que en cualquier proceso la energía total (sistema más alrededores) se mantiene constante. En la naturaleza hay procesos que ocurren espontáneamente. Por ejemplo, si se ponen en contacto dos trozos de metal a distintas temperaturas, se observa un flujo de calor desde el más caliente al más frío. Nunca ocurre lo contrario. Si se mezcla una disolución de NaOH con otra de HCl, se forma NaCl y nunca el NaCl en disolución acuosa se descompone espontáneamente en NaOH y HCl. El primer principio no indica en qué sentido ocurren espontáneamente los procesos fisicoquímicos. Es el segundo el que permite predecir el sentido en que un proceso ocurrirá espontáneamente. Los razonamientos que conducen al segundo principio son largos y no se van a exponer aquí. Así como en el primer principio la

propiedad termodinámica básica es la energía interna, en el segundo, la propiedad fundamental es la entropía,  $S$ . Un enunciado matemático del segundo principio es la desigualdad de Clausius:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1.18)$$

Es decir, en un proceso infinitesimal, la variación de entropía es mayor o igual al calor intercambiado dividido por la temperatura. La importancia de esta ecuación es que nos permite predecir el sentido en que va a evolucionar espontáneamente un sistema. En esta ecuación, el signo igual corresponde a un proceso reversible, mientras que el signo  $>$  se refiere a un proceso espontáneo (irreversible)

### 1.5.1. Cálculo de variaciones de entropía

Para poder utilizar la desigualdad de Clausius con el signo igual para calcular variaciones de entropía, el proceso debe ser reversible. Consideremos algunos procesos sencillos:

a) *Procesos adiabáticos:*

$\delta q = 0$  y, por tanto,  $dS=0$  y  $\Delta S = 0$ . Son procesos isoentrópicos.

b) *Procesos isotérmicos:*

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta q = \frac{Q}{T}$$

c) *Procesos isocóricos:*

$$\delta q = nc_v dT \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v dT}{T}$$

Si podemos suponer que  $c_v$  es independiente de  $T$  entre  $T_1$  y  $T_2$  :

$$\Delta S = nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

d) *Procesos isobáricos:*

$$\delta q = nc_p dT \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T}$$

Si podemos suponer que  $c_p$  es independiente de  $T$  entre  $T_1$  y  $T_2$  :

$$\Delta S = nc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

e) *Cambios de fase reversibles, a  $T$  y  $P$  constantes:* Al ser el cambio de fase ( fusión, vaporización, etc. ) isotérmico, podemos aplicar la ecuación del apartado b y, por ser isobárico,  $Q = \Delta H$ . Por tanto:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

f) *Procesos irreversibles*: Para calcular una variación de entropía en un proceso irreversible puede suponerse un proceso reversible que tenga lugar entre los mismos estados inicial y final. Puesto que la entropía es una función de estado, su variación será la misma en ambos casos.

### 1.5.2. Tercer principio de la Termodinámica

El tercer principio de la termodinámica, basado, como los anteriores, en hechos experimentales, especialmente en los trabajos de Nernst de principios del siglo XX, puede enunciarse de varias formas, por ejemplo: **"la entropía de una sustancia pura, perfectamente cristalizada, tiende a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto"**.

### 1.5.3. Entropías absolutas

Así como no es posible conocer energías internas o entalpías absolutas, sí pueden obtenerse entropías absolutas, puesto que el tercer principio de la termodinámica proporciona un cero de entropías (en el cero absoluto de temperatura). Para obtener la entropía absoluta de una sustancia basta calcular la variación de entropía entre el cero absoluto y la temperatura que se desee. Supongamos el proceso reversible e isobárico. Consideraremos, por ejemplo, el cálculo de la entropía, a 298 K de una sustancia que es gaseosa a esa temperatura ( $N_2$ ,  $O_2$ , etc). Además de los cambios de entropía debidos al cambio de temperatura, deben tenerse en cuenta los cambios de fase (al menos fusión y vaporización). La variación de entropía (y, por tanto, la entropía absoluta si consideramos cero la entropía en el cero absoluto,  $S_0^0$ ) será:

$$\Delta S = S_{298}^0 - S_0^0 = S_{298}^0 = \int_0^{T_f} \frac{c_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{c_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_e} + \int_{T_e}^{298} \frac{c_p(g)dT}{T}$$

donde los subíndices f, v y e se refieren a fusión, vaporización y ebullición, respectivamente. Por tanto, para poder obtener la entropía absoluta de una sustancia se necesitan datos experimentales de calores molares y entalpías de cambio de fase.

### 1.5.4. Energías libres de Gibbs y de Helmholtz

En un sistema aislado, un proceso espontáneo tiene lugar con un aumento de entropía. Esta función de estado nos proporciona, pues, un criterio de espontaneidad. Sin embargo, en general los procesos de interés no tienen lugar en sistemas aislados. Existen otras funciones de estado de más interés en la práctica como criterios de espontaneidad. Muy frecuentemente los procesos fisicoquímicos ocurren a temperatura y presión constantes. En este caso, la propiedad termodinámica adecuada es la energía libre de Gibbs,  $G$ , que se define como:

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS$$

Para un proceso infinitesimal:

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Según el primer principio de la Termodinámica  $dU = \delta q + \delta w$ ; si el único trabajo es de expansión,  $\delta w = -PdV$ , con lo que queda:

$$dG = \delta q - TdS + VdP - SdT \quad (1.19)$$

Si el proceso tiene lugar a T y P ctes.,

$$dG = \delta q - TdS \leq 0$$

donde se ha tenido en cuenta la desigualdad de Clausius. Así pues, un proceso, a T y P ctes., tiene lugar espontáneamente en el sentido en que disminuya su energía libre de Gibbs.

Otras condiciones de trabajo frecuentes son a temperatura y volumen constante. En este caso, la propiedad termodinámica adecuada es la energía libre de Helmholtz, A, que se define como:

$$A \equiv U - TS$$

Para un proceso infinitesimal:

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Según el primer principio de la Termodinámica  $dU = \delta q + \delta w$ ; si el único trabajo es de expansión,  $\delta w = -PdV$ , con lo que queda:

$$dA = \delta q - PdV - TdS - SdT \quad (1.20)$$

Si el proceso tiene lugar a T y V ctes.,

$$dA = \delta q - TdS \leq 0$$

donde se ha tenido en cuenta la desigualdad de Clausius. Así pues, un proceso, a T y V ctes., tiene lugar espontáneamente en el sentido en que disminuya su energía libre de Helmholtz.

En la tabla 1.1 se resumen los criterios de espontaneidad y equilibrio en las condiciones estudiadas.

Cuadro 1.1: Espontaneidad y equilibrio

Tipo de proceso	espontaneidad	equilibrio
adiabático	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$
T y P ctes.	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$
T y V ctes.	$\Delta A < 0$	$\Delta A = 0$

### 1.5.5. Variación de G con la temperatura y la presión

De acuerdo con la definición de G,

$$G = U + PV - TS$$

Para un proceso infinitesimal:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Según el primer principio de la Termodinámica  $dU = \delta q + \delta w$ ; si el único trabajo es de expansión,  $\delta w = -PdV$  y si el proceso es reversible,  $\delta q = TdS$ , con lo que queda:

$$dG = VdP - SdT \quad (1.21)$$

Por otra parte, puesto que G es una función de estado y, por tanto, podemos escribir  $G=G(T,P)$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

identificando los coeficientes de dT y dP en las dos ecuaciones anteriores, se tiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.22)$$

Estas dos ecuaciones nos permiten calcular las variaciones de G con T y P. En relación con la variación con la temperatura, más conveniente que la ecuación anterior es tomar la derivada de  $\Delta G/T$  con respecto a T:

$$\left(\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T}\right)_P = \frac{T\frac{\partial\Delta G}{\partial T} - \Delta G}{T^2} = \frac{-T\Delta S - \Delta G}{T^2}$$

y teniendo en cuenta que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,

$$\left(\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (1.23)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Gibbs-Helmholtz y permite calcular  $\Delta G$  a una temperatura si se conoce su valor a otra. En general,  $\Delta H$  es función de T, por lo que para resolver la ecuación deberá conocerse esa función, que puede obtenerse con la ecuación de Kirchhoff.

### 1.5.6. Propiedades parciales. Potencial químico.

Es un hecho experimental que las propiedades extensivas no son exactamente aditivas. Por ejemplo, si mezclamos 1L de agua con 1L de etanol, se comprueba que el volumen final no es de 2L sino algo menor (concretamente, a 20°C y 1 atm, 1,92 L). Si pretendemos disolver ácido sulfúrico en agua (operación que debe realizarse con mucho



cuidado, añadiendo el sulfúrico poco a poco sobre el agua y agitando continuamente) observamos un fuerte desprendimiento de calor. El proceso es muy exotérmico y la entalpía final es, por tanto, muy inferior a la de los dos componentes por separado (por tratarse de un proceso isobárico, calor es equivalente a variación de entalpía).

En general, si mezclamos  $n_A$  moles de una sustancia A y  $n_B$  de otra B y consideramos una propiedad extensiva cualquiera, X, cuyos valores molares para A y B son, respectivamente,  $X_A$  y  $X_B$ , se observa que :  $X \neq n_A X_A + n_B X_B$ .

Es decir, cada mol de un componente no contribuye al valor total de X con el correspondiente a la propiedad molar. ¿Cuál es esa contribución? Consideremos, por ser más fácil de visualizar, que la propiedad que estamos considerando es el volumen. Supongamos un gran recipiente (una piscina, p. ej.) llena de una disolución de etanol en agua. Si le añadimos una pequeña cantidad de agua,  $n_{H_2O}$ , y medimos el incremento de volumen correspondiente,  $\Delta V$ , el aumento de volumen por mol de agua será:

$$\frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O}}$$

Es decir, cada mol de agua contribuye con ese valor al volumen total de la disolución. La experiencia indica que ese valor depende de la temperatura y de la presión ( como los volúmenes molares de las sustancias puras) y también de la composición del sistema. Por esta razón se ha añadido esta pequeña cantidad de agua a un volumen muy grande de disolución, de forma que pueda suponerse que la composición se mantiene prácticamente constante. Un procedimiento equivalente sería añadir a la disolución una cantidad infinitesimalmente pequeña de agua. La contribución de cada mol de agua al volumen total de la disolución sería:

$$\bar{V}_{H_2O} = \lim_{\Delta n_{H_2O} \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{H_2O}} \right)_{T,P,n_{et}}$$

donde se ha tenido en cuenta que temperatura, presión y número de moles de etanol,  $n_{et}$ , se mantienen constantes. Ese valor se denomina volumen molar parcial del agua en la disolución. En general, para cualquier propiedad extensiva, X, la propiedad molar parcial de un componente i es:

$$\bar{X}_i \equiv \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.24)$$

Si consideramos esa propiedad extensiva, X, función de T, P y la cantidad de sustancia de cada componente del sistema,  $n_i$ ,  $X = X(T, P, n_i)$ , una variación infinitesimal en el estado del sistema da:

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \left( \frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots$$

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \bar{X}_1 dn_1 + \dots$$

a T y P ctes.,

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \dots$$

Si se integra esta ecuación, a T, P y composición constante ( con lo que los valores de  $\bar{X}_i$  son constantes), queda:

$$X = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 + \dots = \sum_i n_i \bar{X}_i$$

ecuación que se conoce como regla de aditividad y que relaciona el valor de la propiedad X con los de los distintos componentes. Cada mol de un componente contribuye al valor total de X con su propiedad molar parcial y no con su propiedad molar.

Una propiedad parcial particularmente interesante en termodinámica química es la energía libre de Gibbs molar parcial, que se designa habitualmente con la letra griega  $\mu$  y se conoce como potencial químico por las razones que se expondrán más adelante.

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1.25)$$

Naturalmente, de acuerdo con la regla de aditividad, puede escribirse, para un sistema de varios componentes:

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots = \sum_i n_i \mu_i$$

### 1.5.7. Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa

El potencial químico, como cualquier propiedad parcial, depende, como se ha dicho, de T, P y la composición del sistema. Vamos a obtener ecuaciones que relacionan estas magnitudes. Consideremos en primer lugar un gas ideal puro. En una sustancia pura, la energía libre molar parcial es simplemente su energía libre de Gibbs molar. Recordemos la ecuación que da la variación de G con la presión ( 1.22):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Para un mol de gas ideal ( a T = cte.) se puede escribir:

$$dG = V dP = RT dP/P$$

integrando entre la presión estándar,  $P^0$  (1 bar) y una genérica, P:

$$\int_{G^0}^G dG = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} \quad G = G^0 + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

donde G y  $G^0$  son las energías libres de Gibbs molares a P y  $P^0$ , respectivamente. Generalmente suele omitirse  $P^0$ , pero debe recordarse que en este caso P representa

una presión relativa al estado de referencia (por tanto, adimensional). La ecuación queda:

$$G = G^0 + RT \ln P$$

Si se trata de una mezcla de gases ideales, la ecuación es análoga (no se va a demostrar aquí):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right)$$

o bien:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (1.26)$$

$\mu_i$  es el potencial químico de la especie  $i$ ,  $\mu_i^0$  es el potencial químico de la misma sustancia en el estado de referencia (presión parcial de 1 bar) y  $P_i$  es la presión parcial de la especie  $i$  en la mezcla gaseosa (en la segunda expresión, relativa a la presión estándar).

### 1.5.8. Regla de las fases

Frecuentemente en el trabajo fisicoquímico se tienen sistemas complejos, de más de un componente, que pueden encontrarse en varias fases. No siempre es fácil saber el número de variables necesario para caracterizar el sistema. La regla de las fases es una ecuación que nos permite calcular fácilmente el número de variables intensivas necesario para fijar el estado de un sistema. Antes de proceder a su enunciado, es necesario indicar qué se entiende por fase, componente y grados de libertad del sistema. Una fase es cada una de las partes homogéneas de que consta el sistema. Deben ser homogéneas no sólo en cuanto a su composición química sino también en su estado físico. Así, p. ej., un sistema constituido por agua líquida y hielo tiene dos fases aunque desde un punto de vista químico sólo tengamos agua. Una mezcla de gases constituye siempre una única fase. Dos líquidos pueden constituir una sola fase, como mezclas de etanol y agua o dos fases como una mezcla de agua y tetracloruro de carbono al 50%. Si en el sistema hay sustancias sólidas, generalmente cada una de ellas constituye una fase, salvo en algunos casos como las aleaciones metálicas.

El número de componentes de un sistema es el número de especies químicas *independientes* necesario para describir la composición de cada fase. P. ej., el número de componentes de una disolución de NaCl en agua es dos. Podría argumentarse que en esa disolución hay tres especies químicas diferentes:  $H_2O$ ,  $Na^+$  y  $Cl^-$  (si nos olvidamos de la disociación del agua); sin embargo, las especies  $Na^+$  y  $Cl^-$  no son independientes, puesto que sus concentraciones deben ser necesariamente iguales (balance de materia). El número de componentes de una disolución de ácido acético en agua es también dos, a pesar de que, además del agua (que suponemos de nuevo no disociada) y del ácido acético hay iones acetato y protones. Estas tres últimas especies no son, sin embargo, independientes. Las concentraciones de acetato y de protones deben ser iguales, al proceder de la disociación del ácido acético (balance de materia) y las concentraciones de los tres están relacionadas por la constante de disociación del ácido acético. En la práctica, el número de componentes de un sistema puede calcularse como el número

de especies químicas diferentes menos el número de equilibrios entre ellas y menos el número de restricciones del tipo de balances de materia o balance de carga ( cualquier disolución debe ser eléctricamente neutra).

El número de grados de libertad de un sistema es el número de variables intensivas necesario para fijar su estado. P. ej., si tenemos una sustancia pura ( un componente ), en una sola fase, la experiencia nos dice que se necesitan dos variables intensivas para fijar el estado del sistema, p. ej., P y T. Se dice que el sistema tiene dos grados de libertad. El número de grados de libertad (L) se relaciona con los números de fases (F) y de componentes (C) por la ecuación conocida como regla de las fases, que no vamos a demostrar y cuyo enunciado es:

$$L = C + 2 - F$$

### 1.5.9. Condiciones de equilibrio entre fases

Un sistema de varias componentes y varias fases debe cumplir unos requisitos para encontrarse en equilibrio:

- La temperatura debe ser la misma en todo el sistema ( equilibrio térmico). En caso contrario, habría un flujo de calor desde las zonas más calientes a las más frías.
- La presión debe ser la misma en todo el sistema ( equilibrio mecánico ). De lo contrario, habría flujos de materia entre las distintas partes del sistema.
- El potencial químico de cada componente debe ser el mismo en cada fase del sistema ( equilibrio material). Trataremos de justificar esta última condición:

Supongamos un sistema con dos regiones  $\alpha$  y  $\beta$  (ver la fig. 1.4). Los potenciales químicos de una sustancia  $i$  en cada una de ellas son  $\mu_i^\alpha$  y  $\mu_i^\beta$ , respectivamente. Para el paso de una cantidad infinitesimal de la especie  $i$ ,  $dn_i$ , de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$ , a T y P y las cantidades de los demás componentes constantes, las variaciones de G en cada fase serán:

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \qquad dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

puesto que  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$  ya que lo que entra en una fase es igual a lo que sale de la otra y dado que G es una propiedad extensiva ( $dG = dG^\alpha + dG^\beta$ ), la variación total de G en el proceso será:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)dn_i^\beta$$

Es decir, puesto que  $dn_i^\beta$  es positivo, si  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ ,  $dG < 0$  y el proceso será espontáneo. El componente  $i$  fluye espontáneamente de mayor a menor potencial químico (notese la analogía con los potenciales gravitatorio o eléctrico, lo que justifica el nombre de potencial químico). Cuando los dos potenciales se igualan,  $dG = 0$ , es decir, se alcanza el equilibrio. Así pues, las condiciones de equilibrio pueden resumirse:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots$$

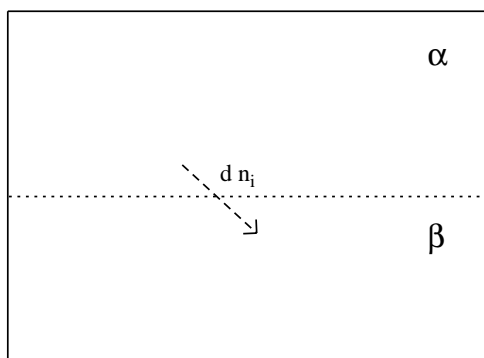


Figura 1.4: Intercambio de materia entre dos fases

### 1.5.10. Diagrama de fases de una sustancia pura

Según las condiciones de temperatura, presión y composición, un sistema puede encontrarse en fase sólida, líquida o gaseosa o en distintas situaciones de equilibrio entre ellas. Podemos describir estos hechos gráficamente mediante una representación llamada *diagrama de fases*. Las variables en un diagrama de fases son las variables de estado, habitualmente  $T$ ,  $P$  y alguna concentración (fracción molar o tanto por ciento). En esta sección consideraremos el diagrama más sencillo, correspondiente a una sustancia pura, en cuyo caso, lógicamente, no existen variables relativas a la composición por lo que las adecuadas para fijar el estado del sistema son  $T$  y  $P$  (diagrama  $P$ - $T$ ). La fig. 1.5 representa esquemáticamente el diagrama de fases del agua, aunque los de otras sustancias son similares.

El diagrama, claramente, no está representado a escala y no se incluyen presiones muy altas en las que existen distintas formas de cristalización del hielo. Se ven tres zonas, correspondientes a agua sólida (hielo), líquida y vapor. Las líneas que separan estas zonas corresponden a situaciones de equilibrio sólido-líquido, líquido-vapor y sólido-vapor. En cada zona, el número de grados de libertad es dos (un componente y una fase), es decir, para fijar el estado del sistema es necesario indicar los valores de  $T$  y  $P$  o bien, podemos variar arbitrariamente (dentro de ciertos límites)  $T$  y  $P$ . En cualquiera de las curvas, al haber dos fases en equilibrio, el número de grados de libertad es uno, es decir  $T$  y  $P$  no son independientes; basta indicar el valor de una de ellas para fijar el estado del sistema (para saber en qué punto del diagrama nos encon-

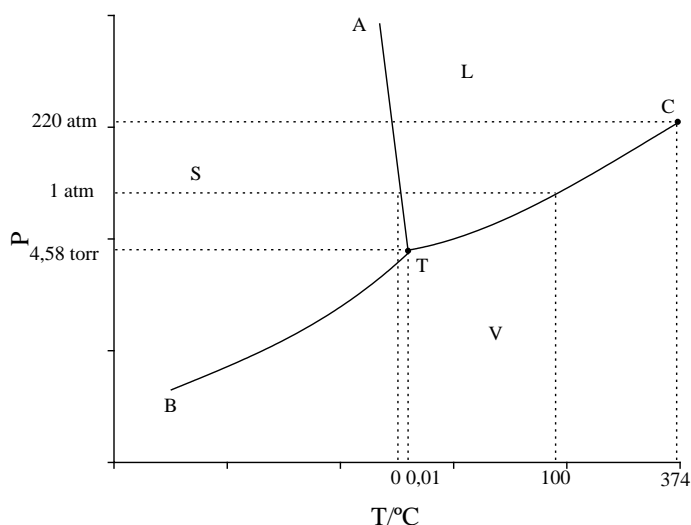


Figura 1.5: Diagrama de fases del agua

tramos). Por ejemplo, si se trata de equilibrio líquido-vapor (L-V) y la presión es de 1 atm, la temperatura es necesariamente 100°C. Podemos interpretar esta curva como de temperaturas de ebullición a distintas presiones pero también de presiones de vapor del agua líquida a distintas temperaturas. Se ve que la presión de vapor aumenta al aumentar la temperatura y cómo la temperatura de ebullición aumenta al aumentar la presión (algo que se aprovecha, por ejemplo, en las ollas a presión o en los autoclaves). Si se calienta agua líquida a una cierta presión, al llegar a la temperatura de la curva empieza a hervir. Si se comprime vapor de agua, a una determinada temperatura, al llegar a la presión correspondiente a la curva, empieza a condensarse. Esto último es cierto siempre que la temperatura sea inferior a la llamada temperatura crítica, característica de cada sustancia ( en el agua, la correspondiente al punto C del diagrama, punto crítico, 374 °C ). Por encima de la temperatura crítica una sustancia en fase vapor no puede condensarse por aumento de la presión. La presión necesaria para provocar la condensación a esa temperatura se llama presión crítica (220 atm para el agua). El estado determinado por la temperatura y presión crítica se llama punto crítico (punto C en el diagrama).

En la figura puede verse cómo al calentar hielo a la presión de 1 atm, al llegar a 0°C se alcanza la curva de equilibrio sólido-líquido ( casi una recta, de pendiente ligeramente negativa), es decir se alcanza la temperatura de fusión y el hielo empieza a fundir. Entre 0 y 100°C se tiene agua líquida y a esta última temperatura se alcanza la curva correspondiente al equilibrio líquido-vapor y el agua hierve. A partir de esa temperatura se tiene vapor de agua. En el punto en el que coinciden las tres curvas ( punto T en el diagrama ) se encuentran en equilibrio las tres fases sólida, líquida y gaseosa. Este punto se llama punto triple y en él, el número de grados de libertad es cero, es decir, el sistema es invariante: la presión es 4,58 torr y la temperatura 0,01°C. El hecho

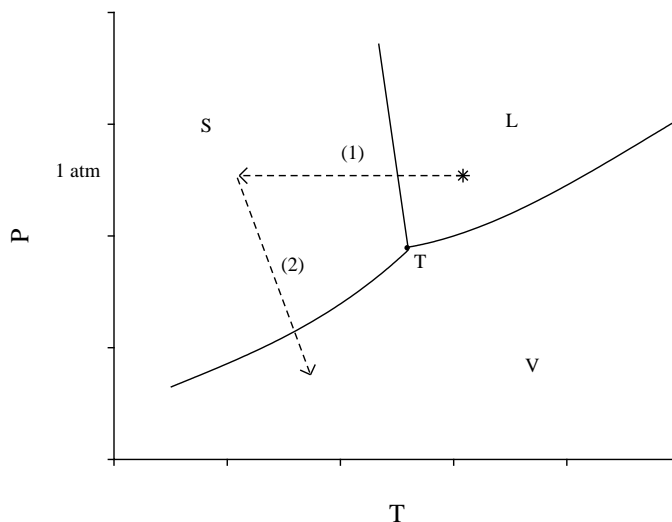


Figura 1.6: Esquema del proceso de liofilización

de ser un punto invariante hace que se tome como punto fijo para establecer la escala absoluta de temperatura. Su unidad, el Kelvin, es el resultado de dividir en 273,16 partes el intervalo de temperatura comprendido entre el cero absoluto y el punto triple del agua.

Una técnica que se utiliza frecuentemente en la industria farmacéutica ( y en otras, como la alimentaria) es la **liofilización**. Se trata de un procedimiento para eliminar prácticamente toda la humedad de una sustancia sólida. Es bien conocido que el agua es una causa de inestabilidad, por lo que es conveniente su eliminación (también se utiliza la liofilización para eliminar restos de otros disolventes). Un procedimiento de secado sería calentar la sustancia por encima de la temperatura de ebullición del agua. Sin embargo muchas sustancias son termolábiles, es decir, se alteran a temperaturas elevadas por lo que el procedimiento resulta inadecuado. La liofilización consta de dos etapas ( ver figura 1.6); en la primera se enfría la sustancia desde las condiciones del laboratorio (representadas por \* en el diagrama) hasta una temperatura a la cual todos los restos de humedad se congelan (se forman cristallitos de hielo en el seno del sólido); hay que recordar que no se trata de agua pura y, por tanto, debe tenerse en cuenta el descenso crioscópico y enfriar a temperatura suficientemente baja ( por debajo de  $-20^{\circ}\text{C}$  es lo habitual, ver capítulo 2). La presión se mantiene constante en esta etapa. En la segunda, se conecta el recipiente que contiene la sustancia ( el liofolizador) a una bomba de vacío, de forma que se produzca el paso directo de sólido ( hielo ) a vapor (sublimación). Las dos etapas se representan esquemáticamente en el diagrama.

La liofilización tiene varias ventajas: se evitan temperaturas elevadas y así posibles alteraciones de la sustancia; se elimina la práctica totalidad del agua, al ser las tecnologías de producción de vacío muy eficaces; además, la sustancia liofilizada adquiere una estructura porosa ( donde había un cristallito de hielo queda un hueco ) que la hace

fácilmente soluble (el nombre liofilización hace referencia a afinidad hacia el disolvente).

### 1.5.11. Ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron

La regla de las fases nos dice que para una sustancia pura con dos fases en equilibrio, la temperatura y la presión no son independientes (el número de grados de libertad es uno). El mismo hecho se pone de manifiesto en el diagrama que se acaba de discutir. Vamos a obtener las ecuaciones que relacionan ambas funciones de estado. Si tenemos dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio, debe cumplirse:

$$G^\alpha = G^\beta$$

siendo  $G^\alpha$  y  $G^\beta$  las energías libres de Gibbs molares de la sustancia en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente (recordar que en una sustancia pura el potencial químico es simplemente la energía libre de Gibbs molar). Si el sistema pasa a un estado de equilibrio infinitesimalmente próximo,

$$G^\alpha + dG^\alpha = G^\beta + dG^\beta$$

Comparando las dos ecuaciones se tiene:

$$dG^\alpha = dG^\beta$$

Teniendo en cuenta la ecuación 1.21:

$$V^\alpha dP - S^\alpha dT = V^\beta dP - S^\beta dT$$

y, reordenando:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

donde  $\Delta S$  y  $\Delta V$  son las variaciones molares de entropía y de volumen correspondientes al cambio de fase (fusión, vaporización, etc.). Recordando el valor de la entropía de cambio de fase:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1.27)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Clapeyron y relaciona la temperatura con la presión para un sistema consistente en dos fases en equilibrio en una sustancia pura. Generalmente la temperatura de fusión de un sólido aumenta con la presión (la derivada en la ecuación anterior es positiva). En el agua y en alguna otra sustancia ocurre lo contrario, puesto que la densidad del líquido es mayor que la del sólido y, por tanto,  $\Delta V < 0$ . Supongamos, p. ej., que queremos saber cómo cambia la temperatura de fusión de un sólido con la presión. Separando variables y poniendo el subíndice f para indicar la fusión:

$$dP = \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \frac{dT}{T}$$



La integración de esta ecuación nos permite hacer el cálculo.

Si una de las fases en equilibrio es gaseosa, la ecuación de Clapeyron puede modificarse de la forma siguiente (consideremos equilibrio líquido-vapor):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} \simeq \frac{\Delta H_v}{TV_g}$$

donde se ha hecho la suposición de que el volumen molar de la sustancia líquida es despreciable frente al de la sustancia gaseosa,  $V_g$ . Si suponemos además que la fase gaseosa se comporta como un gas ideal:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2}$$

separando variables:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron; su integración entre dos estados 1 y 2, suponiendo  $\Delta H_v$  constante en el intervalo de temperatura considerado, da lugar a:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.28)$$

si se hace una integración indefinida, el resultado es:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_v}{R} \frac{1}{T} + cte \quad (1.29)$$

Cualquiera de estas dos ecuaciones es la ec. de Clausius-Clapeyron en su forma integrada. La primera permite obtener la presión (o la temperatura) de equilibrio líquido-vapor conociendo la temperatura (o la presión) si se conoce una pareja de valores T-P. A partir de la segunda, medidas experimentales de presiones de vapor a distintas temperaturas permiten determinar entalpías de vaporización. En efecto, la representación gráfica de  $\ln P$  frente a  $1/T$  deberá dar lugar (si efectivamente  $\Delta H_v$  puede suponerse constante) a una línea recta cuya pendiente será  $-\Delta H_v/R$ .

# Capítulo 2

## Termodinámica de las disoluciones

### 2.1. Propiedades generales de las disoluciones

Una disolución es una mezcla homogénea de varios componentes. Puede ser sólida (una aleación metálica, p. ej.), líquida (NaCl en agua, p. ej.) o gaseosa (aire, p.ej.), pero nos referiremos únicamente a disoluciones líquidas. Generalmente, uno de los compo-

Cuadro 2.1: Tipos de disoluciones

disolvente	soluto	Ejemplos
líquido	gas	oxígeno en agua
líquido	líquido	etanol en agua
líquido	sólido	NaCl en agua
sólido	gas	hidrógeno en paladio
sólido	líquido	mercurio en oro
sólido	sólido	cobre-zinc (aleación)
gas	gas	aire

ponentes se encuentra en mucha mayor proporción que los demás y se llama disolvente. El resto son los solutos. Una característica fundamental de una disolución es, obviamente, su composición. Existen muchas formas de expresar la concentración de un soluto. Las más utilizadas se encuentran en el cuadro 2.2.

#### 2.1.1. Disolución ideal

Es habitual en fisicoquímica, cuando se aborda el estudio de un determinado sistema, considerar un modelo sencillo, cuyo tratamiento matemático sea fácil de realizar, para después, si es preciso ( si los resultados de aplicar el modelo no están de acuerdo con los hechos experimentales), introducir las correcciones oportunas (un ejemplo típico es el modelo de gas ideal). En el caso de las disoluciones se establece el modelo de disolución ideal como aquella en la que todos sus componentes cumplen la ley de

Cuadro 2.2: Algunas formas de expresar la concentración de una disolución

Nombre (símbolo)	características
Molaridad (M)	moles de soluto por litro de disolución
Molalidad (m)	moles de soluto por kg de disolvente
Fracción molar (x)	moles de soluto por número total de moles
Concentración másica	masa de soluto por litro de disolución
Tanto por ciento (%)	partes en 100 partes
Tanto por ciento peso/volumen (% p/v ó % w/v)	masa de soluto(g) en 100 mL
Partes por millón (ppm)	partes en un millón de partes
Partes por mil millones (ppmm)	partes en mil millones de partes
Partes por billón (ppb)	partes en un billón de partes

Raoult para cualquier valor de las concentraciones. Dicha ley, basada en observaciones experimentales, se formula como:

$$P_i = P_i^0 x_i \quad (2.1)$$

Donde  $P_i$ ,  $P_i^0$  y  $x_i$  son la presión de vapor del componente  $i$  en la disolución, la presión de vapor del componente  $i$  puro y su fracción molar, respectivamente. La experiencia indica que la ley de Raoult es sólo aproximada aunque tiende a cumplirse mejor cuando la fracción molar tiende a uno y cuando la disolución está constituida por sustancias de características fisicoquímicas similares, p. ej., mezclas de benceno y tolueno, benceno y ciclohexano, clorobenceno y bromobenceno, etc. Consideremos una disolución ideal de dos componentes, A y B. Deben cumplir las ecuaciones:

$$P_A = P_A^0 x_A \quad P_B = P_B^0 x_B$$

La presión de vapor total será  $P_T = P_A + P_B$ :

$$P_T = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B = P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) x_A$$

En la figura 2.1 se representa un diagrama presión-composición para una disolución de estas características.

### 2.1.2. Potencial químico de un componente de una disolución ideal

Si consideramos la disolución en equilibrio con su vapor, debe cumplirse que el potencial químico de cualquier componente que se encuentre en las dos fases debe ser el mismo. Así pues:

$$\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(l)}$$

de acuerdo con la expresión para el potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales (1.26):

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

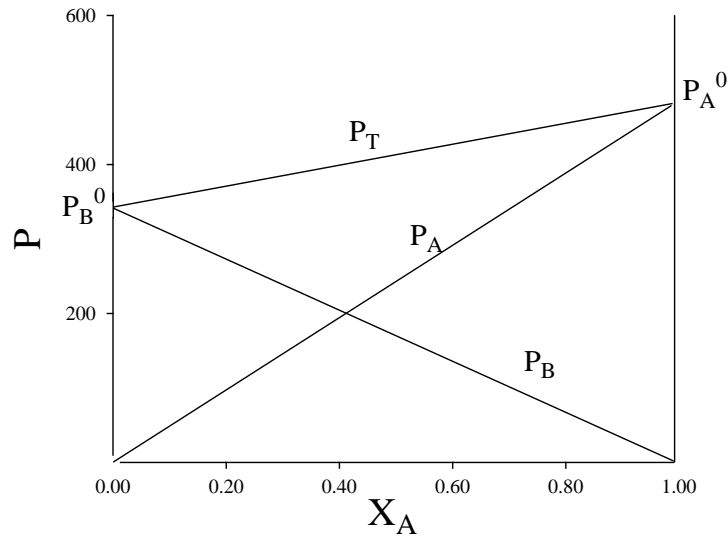


Figura 2.1: Variación de la presión de vapor con la concentración en una disolución ideal de dos componentes

este es el valor del potencial químico de un componente de cualquier disolución, suponiendo comportamiento ideal en fase vapor. Si la disolución es ideal, podemos sustituir  $P_i$  por su valor, de acuerdo con la ley de Raoult:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i$$

los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación dependen de la temperatura y de la presión, pero son independientes de la concentración; podemos escribir:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (2.2)$$

donde hemos suprimido, como se hará a partir de ahora, el superíndice (l) y siendo:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0$$

El significado de  $\mu_i^*$  es claro a partir de la ecuación 2.2. Es el potencial químico cuando  $x_i = 1$  ( $\ln x_i = 0$ ), es decir, la energía libre de Gibbs molar de la sustancia pura a la temperatura y presión de trabajo. Se denomina potencial químico en el estado de referencia, normal o estándar. En general, el potencial químico de una sustancia en disolución se expresa siempre con ecuaciones de la forma de la 2.2, es decir, un potencial químico normal (o estándar o en el estado de referencia) más un término en el que  $RT$  multiplica al logaritmo de una concentración, quizá multiplicada por un factor de corrección, como se verá más adelante. Está claro que en las disoluciones ideales, el estado de referencia es la sustancia pura ( $x_i = 1$ ) a la temperatura y presión de trabajo.

### 2.1.3. Propiedades de mezcla en disoluciones ideales

A partir de la expresión del potencial químico de un componente de una disolución ideal pueden obtenerse expresiones para propiedades de las disoluciones y comparar los resultados con los hechos experimentales. Consideremos las llamadas propiedades de mezcla. Se trata de la variación de cualquier propiedad extensiva al formarse la disolución a partir de sus componentes por separado: volumen de mezcla,  $\Delta V^M$ , energía libre de Gibbs de mezcla,  $\Delta G^M$ , etc. Consideremos la formación de una disolución mezclando  $n_A$  moles de una sustancia A, cuya energía libre de Gibbs molar es  $G_A$  y  $n_B$  de otra sustancia B con energía libre de Gibbs molar  $G_B$ . Antes de la mezcla, la energía libre de Gibbs del sistema será  $G_i = n_A G_A + n_B G_B$  y después  $G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ . La energía libre de Gibbs de mezcla será:

$$\Delta G^M = G_f - G_i = n_A \mu_A^* + n_A RT \ln x_A + n_B \mu_B^* + n_B RT \ln x_B - (n_A G_A + n_B G_B)$$

donde se ha utilizado la expresión 2.2; pero, puesto que el estado de referencia en las disoluciones ideales es la sustancia pura,  $\mu_A^* = G_A$  y  $\mu_B^* = G_B$ , por lo que:

$$\Delta G^M = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad (2.3)$$

o, en general, para una disolución de varios componentes:

$$\Delta G^M = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (2.4)$$

Generalmente, las propiedades de mezcla se expresan por mol. Si dividimos la expresión anterior por el número total de moles, queda:

$$\Delta \bar{G}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.5)$$

Como puede observarse, el valor de  $\Delta \bar{G}^M$  resulta siempre negativo (las fracciones molares son menores que la unidad y, por tanto, sus logaritmos son negativos). La expresión correspondiente a la entropía de mezcla puede obtenerse fácilmente a partir de la ecuación (1.22).

$$\Delta \bar{S}^M = - \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial T} \right)_P$$

con lo que queda:

$$\Delta \bar{S}^M = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.6)$$

A partir de la relación  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , se obtiene el resultado  $\Delta \bar{H}^M = 0$ . Finalmente, el volumen de mezcla puede obtenerse a partir de la ecuación (1.22):

$$\Delta \bar{V}^M = - \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial P} \right)_T \quad (2.7)$$

Así pues, para una disolución ideal,  $\Delta\bar{V}^M = 0$  (puesto que  $\Delta\bar{G}^M$  es independiente de la presión). Estos resultados están en clara contradicción con los hechos experimentales. En primer lugar, no siempre el proceso de mezclar varias sustancias para preparar una disolución es espontáneo (no todas las sustancias son mutuamente solubles o miscibles, como indicaría el valor negativo de  $\Delta\bar{G}^M$ ). Los volúmenes y entalpías de mezcla no son, en general, cero, como se discutió anteriormente (1.5.6). La conclusión es que el modelo de disolución ideal no representa adecuadamente las propiedades de las disoluciones, con lo que deben introducirse algunas correcciones.

Es instructivo considerar que en una disolución formada por dos tipos de moléculas similares en sus características fisicoquímicas, el grado de empaquetamiento en la mezcla será similar al de los componentes por separado por lo que cabe esperar que el volumen de mezcla sea próximo a cero. Por otra parte, también las fuerzas de atracción entre las moléculas del componente A serán análogas a las del B y también a las fuerzas de atracción entre las moléculas de A y B. Por ello, cabe también esperar que la entalpía de mezcla sea en estos sistemas próxima a cero.

#### 2.1.4. Disolución diluida ideal

La experiencia indica que la ley de Raoult tiende a cumplirse para un determinado componente de la disolución cuando su fracción molar tiende a la unidad. Para fracciones molares próximas a cero también se observa una relación aproximadamente lineal entre presión de vapor y fracción molar. En la figura 2.2 se tiene un diagrama P-x real. Se presentan datos experimentales con la curva correspondiente al ajuste de estos datos. Se observa cómo a valores de  $x_A$  próximos a la unidad, tiende a cumplirse la ley de Raoult. Para valores de  $x_A$  próximos a cero se cumple aproximadamente:

$$P_A = K_{A,B}x_A$$

Esta ecuación se conoce como ley de Henry. La constante de proporcionalidad,  $K_{A,B}$ , que depende de la temperatura y de la naturaleza de A y B, es la constante de Henry. Una disolución en la que el disolvente cumple la ley de Raoult y el soluto la ley de Henry se conoce como disolución diluida ideal

#### 2.1.5. Potencial químico en disoluciones reales

Puesto que la expresión del potencial químico, suponiendo comportamiento ideal, conduce a resultados que no están de acuerdo con los hechos experimentales, el modelo debe corregirse. Una posibilidad es introducir un factor de corrección,  $\gamma_i$ , llamado coeficiente de actividad, en la expresión del potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^* + RT\ln a_i \quad (2.8)$$

Donde  $a_i$  (resultado de multiplicar la fracción molar por el coeficiente de actividad), se denomina actividad. El coeficiente de actividad es adimensional y depende de la temperatura, la presión y la composición del sistema. Debe determinarse experimentalmente. Vemos que con la introducción del coeficiente de actividad se mantiene la

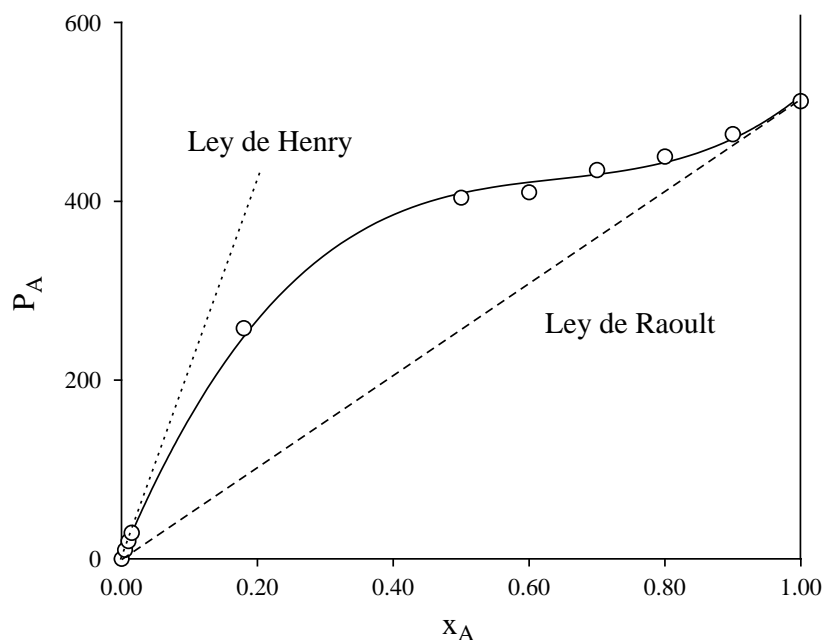


Figura 2.2: Diagrama P-x para una disolución real

misma forma en la ecuación del potencial químico. No obstante, la simple introducción del coeficiente de actividad no es suficiente: es necesario especificar cuál es ahora el estado de referencia. Si se pretende que siga siendo la sustancia pura, debe cumplirse que  $\gamma_i \rightarrow 1$ , si  $x_i \rightarrow 1$  o, dicho de otra forma, si para  $x_i \rightarrow 1$ , imponemos la condición de que  $\gamma_i \rightarrow 1$ , el estado de referencia resulta ser la sustancia pura, como fácilmente puede comprobarse con la ecuación 2.8. En la práctica este estado de referencia no es muy útil, puesto que habitualmente se trabaja con disoluciones diluidas, en las que para el disolvente la fracción molar es próxima a la unidad, pero para los solutos se aproxima a cero. En general es deseable poder trabajar con concentraciones en lugar de con actividades, es decir, poder despreciar los coeficientes de actividad en los cálculos. Por ello, se utiliza habitualmente el llamado criterio asimétrico, en el que los coeficientes de actividad cumplen las condiciones:

**para en disolvente:**

$$\gamma_i \rightarrow 1, \quad \text{si} \quad x_i \rightarrow 1 \quad (2.9)$$

y, **para los solutos:**

$$\gamma_i \rightarrow 1, \quad \text{si} \quad x_i \rightarrow 0 \quad (2.10)$$

Si el coeficiente de actividad de una sustancia está definido con el criterio  $\gamma_i \rightarrow 1$  si  $x_i \rightarrow 1$ , el estado de referencia es la sustancia pura, como fácilmente se deduce de la ecuación 2.8. El coeficiente de actividad en este caso es una medida de la desviación

con respecto a la ley de Raoult:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 x_i} = \frac{P_i^{real}}{P_i^{Raoult}} \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ si } x_i \rightarrow 1)$$

Si el coeficiente de actividad está definido con el criterio  $\gamma_i \rightarrow 1$  si  $x_i \rightarrow 0$ , puede demostrarse que representa una medida de la desviación con respecto al cumplimiento de la ley de Henry:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{K_{i,d} x_i} = \frac{P_i^{real}}{P_i^{Henry}} \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ si } x_i \rightarrow 0)$$

En este caso, el estado de referencia no es real sino ficticio. Sería una disolución hipotética de fracción molar  $x_i = 1$  y que cumpliera la ley de Henry.

Frecuentemente las concentraciones se expresan como molaridad o molalidad. La expresión del potencial químico es análoga:

$$\mu_i = \mu_i^{*(M)} + RT \ln \left( \gamma_i^{(M)} \left( \frac{M_i}{M^0} \right) \right) = \mu_i^{*(M)} + RT \ln a_i^{(M)} \quad (2.11)$$

o bien:

$$\mu_i = \mu_i^{*(m)} + RT \ln \left( \gamma_i^{(m)} \left( \frac{m_i}{m^0} \right) \right) = \mu_i^{*(m)} + RT \ln a_i^{(m)} \quad (2.12)$$

donde los superíndices M y m se refieren a que la concentración se expresa como molaridad o molalidad, respectivamente. Debe introducirse  $M_0 = 1M$  ó  $m_0 = 1m$  para que el argumento del logaritmo resulte adimensional. Es decir, en la expresión del potencial químico, las concentraciones son relativas ( numéricamente iguales a las concentraciones, pero sin unidades)

## 2.2. Disoluciones de no electrolitos

### 2.2.1. Propiedades coligativas

Las propiedades coligativas son cuatro propiedades de las disoluciones que tienen la característica de que, al menos de forma aproximada, dependen únicamente de la concentración del soluto ( o solutos) y no de su naturaleza. Estas propiedades son:

- Descenso de la presión de vapor
- Descenso de la temperatura de congelación (Descenso crioscópico)
- Ascenso de la temperatura de ebullición (Ascenso ebulloscópico)
- Presión osmótica

#### Descenso de la presión de vapor

La presión de vapor de un componente de una disolución viene dada, como se ha visto, por la ley de Raoult:

$$P_A = P_A^0 x_A$$



En la que se ve que  $P_A$  depende de la fracción molar y no de la naturaleza del soluto; sin embargo esta ecuación es solo aproximada. El valor correcto de la presión de vapor se obtiene introduciendo el coeficiente de actividad:

$$P_A = P_A^0 \gamma_A x_A$$

### Descenso crioscópico

Cuando en un disolvente se disuelven uno o varios solutos, se observa que su temperatura de congelación disminuye y tanto más cuanto mayor sea la concentración de éstos. Si la disolución es suficientemente diluida, se cumple aproximadamente que la diferencia entre la temperatura de congelación del disolvente puro,  $T_0$ , y la de la disolución,  $T$ , llamada descenso crioscópico,  $\Delta T_c$ , es proporcional a la molalidad de la disolución (si hay varios solutos a la suma de las molalidades de todos):

$$T_0 - T = \Delta T_c = K_c m \quad (2.13)$$

donde  $K_c$  es la constante crioscópica, característica de cada disolvente (para el agua, p. ej. su valor es  $1,86 K.kg.mol^{-1}$ ). Consideremos una disolución con un solo soluto, no electrolito. Designaremos el disolvente con el subíndice 1 y el soluto con el 2 y supondremos que la disolución líquida se encuentra en equilibrio con el disolvente sólido. Se trata de obtener la relación entre la temperatura de equilibrio (temperatura de congelación de la disolución) y la concentración. Puesto que el disolvente se encuentra en las dos fases, su potencial químico en ambas debe ser el mismo:

$$\mu_1^{(s)} = \mu_1^{(l)} = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1$$

reordenando:

$$\ln \gamma_1 x_1 = \frac{\mu_1^{(s)} - \mu_1^*}{RT} = -\frac{\Delta G^f}{RT}$$

La segunda igualdad es consecuencia del hecho de que  $\mu_1^{(s)}$  es la energía libre de Gibbs molar del disolvente puro en fase sólida y  $\mu_1^*$  la correspondiente al disolvente puro en fase líquida (recordar que el estado de referencia para el disolvente es el disolvente puro). El numerador de la última expresión es, por tanto, la energía libre de Gibbs molar de fusión del disolvente. Derivando esta última expresión con respecto a la temperatura, a presión constante:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_1 x_1}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial (\frac{\Delta G^f}{T})}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^f}{RT^2}$$

donde se ha utilizado la ecuación de Gibbs-Helmholtz [1.23](#).

La integración de esta última ecuación entre la temperatura de fusión del disolvente puro,  $T_0$ , y la de la disolución,  $T$ , suponiendo que  $\Delta H^f$  es independiente de la temperatura en ese intervalo, da lugar a la expresión:

$$\ln \gamma_1 x_1 = \frac{\Delta H^f}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.14)$$

Esta ecuación se cumple para cualquier disolución por concentrada que sea. (sólo se ha hecho la aproximación de que  $\Delta H^f$  es constante, lo que es una buena suposición dado que la diferencia entre  $T_0$  y  $T$  es pequeña, generalmente de unos pocos grados). A partir de esta ecuación puede llegarse a la 2.13, realizando una serie de simplificaciones, tanto más válidas cuanto más diluida sea la disolución; en primer lugar, para una disolución diluida, el coeficiente de actividad puede suponerse la unidad:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H^f}{R} \left( \frac{T_0 - T}{TT_0} \right) \simeq -\frac{\Delta H^f \Delta T_c}{RT_0^2}$$

donde se ha hecho también la aproximación  $TT_0 \simeq T_0^2$ . La función  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2)$  (si hubiese varios solutos sería  $x_1 = 1 - \sum x_2$ ) puede desarrollarse en serie de Taylor, en el entorno de  $x_2 = 0$ , dando lugar a:

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

si  $x_2$  es pequeño, se puede truncar el desarrollo en el primer término, con lo que queda:

$$\Delta T_c = \frac{RT_0^2}{\Delta H^f} x_2 \quad (2.15)$$

Para una disolución diluida, se puede establecer la siguiente relación entre molalidad y fracción molar:

$$m = \frac{n_2 1000}{n_1 M_1} \simeq x_2 \frac{1000}{M_1}$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son los moles de disolvente y soluto, respectivamente, y  $M_1$  la masa molecular del disolvente; se ha hecho, además la suposición de que  $x_2 \simeq n_2/n_1$ , lo que es aproximadamente válido si  $n_1 \gg n_2$ . Finalmente:

$$\Delta T_c = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H^f} m \quad (2.16)$$

que es una ecuación igual a la 2.13; la expresión:

$$\frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H^f} \quad (2.17)$$

contiene sólo características del disolvente y, si la comparamos con la ec. 2.13 vemos que es precisamente la constante crioscópica.

### Ascenso ebulloscópico

Otro hecho experimental es que cuando se disuelven uno o más solutos en un disolvente, la temperatura de ebullición de éste aumenta. Si la disolución es suficientemente diluida se cumple aproximadamente que la diferencia entre la temperatura de ebullición de la disolución,  $T$ , y la del disolvente puro,  $T_0$ , llamada ascenso ebulloscópico,  $\Delta T_e$ ,

es proporcional a la molalidad de la disolución ( si hay varios solutos a la suma de las molalidades de todos):

$$T - T_0 = \Delta T_e = K_e m \quad (2.18)$$

donde  $K_e$  es la constante ebulloscópica, característica de cada disolvente (para el agua, p. ej. es  $K_e = 0,513K.kg.mol^{-1}$ ). El tratamiento termodinámico es totalmente análogo al del descenso crioscópico. Es este caso el equilibrio a considerar es líquido-vapor. Los resultados son:

$$\ln \gamma_1 x_1 = \frac{\Delta H^v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.19)$$

donde  $\Delta H^v$  es la entalpía de vaporización del disolvente. Para una disolución suficientemente diluida se tiene:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H^v} m \quad (2.20)$$

que es una ecuación igual a la 2.18; la expresión:

$$\frac{RT_0^2 M_1}{1000 \Delta H^v} \quad (2.21)$$

contiene sólo características del disolvente y, si la comparamos con la ec. 2.18, vemos que es precisamente la constante ebulloscópica.

### Presión osmótica

Las membranas naturales permiten el paso a su través de diferentes sustancias pero no todas con la misma facilidad. Permiten el paso de agua pero son prácticamente impermeables a muchos solutos. Supongamos que una disolución se separa de cierta cantidad de disolvente puro por una membrana semipermeable, es decir, una membrana que deja pasar a su través exclusivamente moléculas de disolvente. Se observa un flujo de disolvente desde la parte en que se encuentra éste puro hacia la disolución. Se conoce como presión osmótica la diferencia de presión que se debe aplicar para evitar la difusión neta de disolvente a través de la membrana. La difusión es consecuencia de una diferencia de potencial químico. A una temperatura y presión dadas, el disolvente tiene un potencial químico menor en la disolución que en estado puro, tendiendo, por tanto a pasar a través de la membrana en el sentido disolvente puro  $\rightarrow$  disolución. Los primeros estudios cuantitativos sobre la presión osmótica ( $\Pi$ ) los realizó Pfeffer a finales del siglo XIX. La presión osmótica de una disolución diluida es proporcional a la concentración y a la temperatura. Van 't Hoff utilizó sus resultados y comprobó que se ajustaban a la ecuación:

$$\Pi = cRT \quad (2.22)$$

donde  $c$  es la concentración molar de la disolución

Si se tratase de dos disoluciones de distinta concentración, el disolvente pasaría de la más diluida a la más concentrada. La presión osmótica es la diferencia de presiones que evita este flujo. Consideremos un dispositivo como el de la figura 2.3. Se trata de un recipiente separado en dos por una membrana semipermeable. En una de las partes

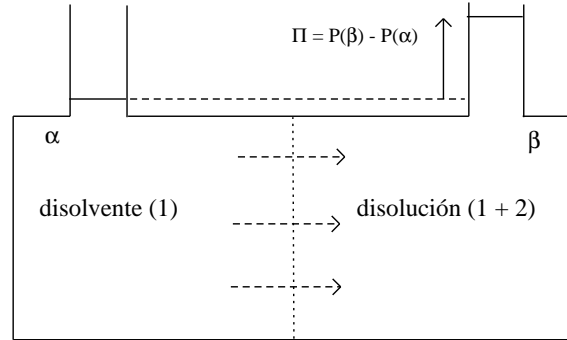


Figura 2.3: Flujo de disolvente a través de una membrana semipermeable

situamos una disolución y en la otra, disolvente puro. Se llenan en principio a la misma altura. El sistema evoluciona de forma que aumenta la altura de la columna de líquido en la zona de la disolución y baja en la del disolvente, hasta alcanzarse, en el equilibrio, una diferencia de alturas constante. Llamando fase  $\alpha$  al disolvente y  $\beta$  a la disolución, se tiene, una vez alcanzado el equilibrio:

$$\begin{aligned}\mu_1^{(\alpha)} &= \mu_1^{(\beta)} = \mu_1^{*(\beta)} + RT \ln(\gamma_1^{(\beta)} x_1) \\ \mu_1^{(\alpha)} - \mu_1^{*(\beta)} &= RT \ln(\gamma_1^{(\beta)} x_1)\end{aligned}$$

En el primer miembro de esta igualdad se tiene la diferencia entre las energías libres de Gibbs molares del disolvente a las presiones  $P^\alpha$  y  $P^\beta$ , que, según la ecuación 1.22, es igual a  $v_1(P^\alpha - P^\beta)$ , donde  $v_1$  es el volumen molar del disolvente. Finalmente, queda la expresión:

$$\Pi = -\frac{RT}{v_1} \ln(\gamma_1^{(\beta)} x_1) = -\frac{RT}{v_1} \ln a_1 \quad (2.23)$$

Esta ecuación puede reducirse a la ecuación de van't Hoff para disoluciones diluidas, efectuando una serie de simplificaciones análogas a las detalladas en el descenso crioscópico. La ecuación de van't Hoff se utiliza frecuentemente para obtener masas moleculares de macromoléculas (osmometría). La ecuación puede escribirse:

$$\Pi = c'RT = \frac{c'}{M}RT$$

donde  $c'$  es la concentración en g/L y  $M$  la masa molecular. Esta ecuación es sólo aproximada, pero se cumple exactamente en el límite de  $c' \rightarrow 0$ . Por tanto:

$$M = RT \lim_{c' \rightarrow 0} \left( \frac{c'}{\Pi} \right)$$

El procedimiento consiste en medir la presión osmótica de varias disoluciones de distintas concentraciones y representar gráficamente  $c'/\Pi$  frente a  $c'$  para después extrapolar a  $c'=0$ .

### 2.2.2. Isotonicidad

Si se añade una gota de sangre a un portaobjetos con una cierta cantidad de agua destilada y se mira con el microscopio, se observa que los hematíes se hinchan y pueden llegar a romperse (tiene lugar un flujo neto de agua desde el exterior al interior de las células). Si el portaobjetos contiene una disolución concentrada de alguna sustancia (NaCl, p. ej.), se observa que los hematíes se arrugan (el flujo de agua es, en este caso, del interior al exterior). Si se utilizan disoluciones de distintas concentraciones de NaCl, se observa que una disolución del 0,9% hace que las células sanguíneas se mantengan inalteradas. Se dice que esta disolución es isotónica con el plasma sanguíneo. Una disolución más diluída se llama hipotónica y otra más concentrada, hipertónica. El ajuste de la tonicidad es fundamental en muchos preparados farmacéuticos (fármacos administrados por vía intravenosa, colirios, etc.). Debe tenerse en cuenta que dos disoluciones con la misma presión osmótica (isoosmóticas) no son necesariamente isotónicas. Las membranas naturales no son exactamente semipermeables. Por ejemplo, la membrana de los hematíes es permeable al ácido bórico mientras que la mucosa del ojo es impermeable a esta sustancia. Una disolución al 0,2% de ácido bórico es útil para evitar problemas osmóticos en una preparación oftalmológica pero no serviría para preservar una suspensión de hematíes.

## 2.3. Solubilidad de sólidos en líquidos

Una disolución saturada contiene la máxima concentración posible de un determinado soluto, a una temperatura dada. Podemos estar seguros de que una disolución está saturada cuando, después de esperar el tiempo necesario, queda soluto sólido precipitado. Tenemos, pues, un equilibrio sólido-líquido en el que la fase sólida es en este caso el soluto. Con un tratamiento termodinámico totalmente análogo al que se ha hecho para el descenso crioscópico, puede obtenerse una ecuación que relaciona la solubilidad de un sólido en un líquido con la temperatura:

$$\ln \gamma_2 x_2 = \frac{\Delta H^f}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.24)$$

En esta ecuación,  $\Delta H^f$  y  $T_0$  son la entalpía de fusión del soluto y su temperatura de fusión.

La tabla recoge algunos valores de solubilidad de naftaleno en distintos disolventes, a 20°C. El valor ideal se refiere al obtenido con la ecuación anterior, suponiendo  $\gamma_2 = 1$  (notese que el valor no depende del disolvente). Se ve cómo se aproximan al valor ideal los disolventes con características fisicoquímicas similares a las del soluto (hidrocarburos aromáticos, algunos sustituidos). Los disolventes polares se desvían mucho más

Cuadro 2.3: Solubilidad de naftaleno en diversos disolventes, a 20°C

disolvente	$x_2$
Clorobenceno	0,256
Benceno	0,241
Tolueno	0,244
$Cl_4C$	0,205
Nitrobenceno	0,243
Metanol	0,018
Acido acético	0,046
Ideal	0,246

del comportamiento ideal y además, como ocurre en general, la solubilidad en éstos es menor ( las sustancias polares son más solubles en disolventes polares y viceversa).

## 2.4. Equilibrio de reparto

Con un planteamiento totalmente análogo al que hemos empleado para el estudio de las propiedades coligativas o la solubilidad pueden abordarse otras propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, consideremos el equilibrio de reparto. Cuando se añade un soluto a un recipiente que contiene dos líquidos inmiscibles (o poco miscibles), en general, se reparte entre los dos. Una vez alcanzado el equilibrio, las concentraciones en ambas fases se mantienen constantes y su relación (o más exactamente, la relación de actividades) es constante a una temperatura y presión dadas. Se tienen dos fases en equilibrio, ( $\alpha$  y  $\beta$ )y, por tanto:

$$\mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)}$$

$$\mu_2^{*(\alpha)} + RT \ln(\gamma_2^{(\alpha)} x_2^{(\alpha)}) = \mu_2^{*(\beta)} + RT \ln(\gamma_2^{(\beta)} x_2^{(\beta)})$$

Reordenando:

$$\exp\left(\frac{\mu_2^{*(\alpha)} - \mu_2^{*(\beta)}}{RT}\right) = \frac{\gamma_2^{(\beta)} x_2^{(\beta)}}{\gamma_2^{(\alpha)} x_2^{(\alpha)}} = \frac{a_2^{(\beta)}}{a_2^{(\alpha)}} = K_x$$

El primer miembro de la ecuación es constante a unas P y T dadas. Su valor,  $K_x$ , se conoce como constante o coeficiente de reparto. Naturalmente la concentraciones se pueden expresar como molalidades o molaridades. Las expresiones son análogas, aunque, lógicamente, el valor de la constante es diferente.

## 2.5. Diagramas de fases en sistemas de dos componentes

Anteriormente se discutió el diagrama de fases de una sustancia pura. En esta sección se verán los diagramas de fases más sencillos para el caso de sistemas de dos

componentes. En un sistema de dos componentes, el número de grados de libertad puede ser hasta tres (normalmente, T, P y una fracción molar o tanto por ciento). Un diagrama tridimensional es difícil de interpretar, por lo que habitualmente se fija arbitrariamente una variable.

### 2.5.1. Equilibrio líquido-vapor en sistemas de dos componentes totalmente miscibles en fase líquida

Supongamos una mezcla de dos componentes, A y B. Consideremos en primer lugar constante la temperatura, con lo que el diagrama de fases representará presión frente a composición. Puesto que se tienen dos fases, es necesario distinguir las fracciones molares de cada componente en cada una. Los superíndices l y v hacen referencia a las fases líquida y vapor, respectivamente. Suponemos que se cumple la ley de Raoult:

$$P_A = P_A^\circ x_A^{(l)}$$

$$P_B = P_B^\circ x_B^{(l)} = P_B^\circ (1 - x_A^{(l)})$$

La presión de vapor total será:

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ x_A^{(l)} + P_B^\circ - P_B^\circ x_A^{(l)} = P_B^\circ + (P_A^\circ - P_B^\circ)x_A^{(l)}$$

Vemos cómo la presión total varía linealmente con la fracción molar en la fase líquida ( fig 2.4). Suponiendo que en la fase vapor se cumple la ley de Dalton ( $P_i = P x_i^{(v)}$ ), puede obtenerse una ecuación que relaciona la presión total con la composición de la fase vapor:

$$x_A^{(v)} = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^\circ x_A^{(l)}}{P_B^\circ + (P_A^\circ - P_B^\circ)x_A^{(l)}}$$

de donde

$$x_A^{(l)} = \frac{P_B^\circ x_A^{(v)}}{P_A^\circ - (P_A^\circ - P_B^\circ)x_A^{(v)}}$$

y

$$P = \frac{P_A^\circ P_B^\circ}{P_A^\circ - (P_A^\circ - P_B^\circ)x_A^{(v)}}$$

En este caso, es claro que la relación no es lineal. Su representación gráfica es la curva inferior en la figura 2.4. Esta figura indica la composición de las dos fases en equilibrio a una presión dada. Por ejemplo, si la composición de una fase líquida es la correspondiente al punto h del diagrama, la fase gaseosa en equilibrio con ella tendrá la composición correspondiente al punto g. El diagrama tiene tres partes; por encima de la recta (presiones altas), el sistema está en fase líquida. Por debajo de la curva (presiones bajas), el sistema está en fase vapor. Los puntos comprendidos entre ambas corresponden a situaciones de equilibrio líquido-vapor. Así, la mezcla correspondiente al punto a es un líquido de la composición y a la presión que indica el diagrama. En el punto i, la mezcla, de la misma composición, se encuentra en fase vapor y a una presión

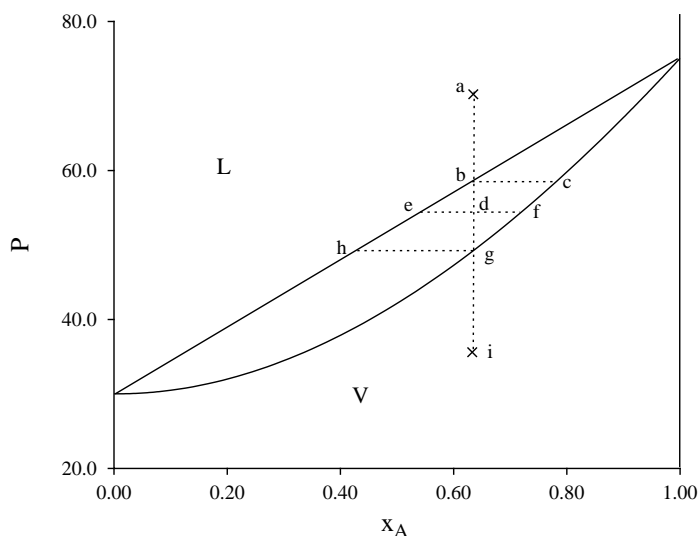


Figura 2.4: Diagrama de fases ( P-x, T=cte. ) correspondiente a equilibrio líquido-vapor en sistemas de dos componentes totalmente miscibles en fase líquida

más baja. En el punto d se tiene una mezcla de una fase líquida, cuya composición es la correspondiente al punto e y una fase vapor (f). Si se parte de una mezcla (gaseosa) representada por el punto i y se aumenta la presión, al llegar a la presión del punto g, el vapor empieza a condensarse. El primer líquido que se forma tiene la composición correspondiente al punto h. Al llegar la presión a la correspondiente al punto b, todo el vapor se ha condensado y el líquido tiene, lógicamente, la misma composición que el vapor de partida.

Si en lugar de mantenerse constante la temperatura se mantiene constante la presión se tiene un diagrama presión-composición. El más simple es el representado en la figura 2.5.  $T_A^\circ$  y  $T_B^\circ$  son las temperaturas de ebullición de A y B puros, respectivamente. La interpretación es totalmente análoga a la del caso anterior. Se tienen tres zonas: por encima de la curva superior ( curva del vapor ) se tiene una única fase gaseosa. Por debajo de la curva inferior ( curva del líquido ) se tiene una sólo fase líquida. Los puntos entre las dos corresponden a situaciones de equilibrio líquido-vapor. Por ejemplo, si se tienen dos fases en equilibrio a la temperatura  $T_1$ , las fases líquida y vapor son las correspondientes a los puntos a y b, respectivamente. La curva inferior representa las temperaturas de ebullición de mezclas de distinta composición y la superior, las temperaturas de condensación de las distintas mezclas gaseosas. Por ejemplo, si partimos de la mezcla c (gaseosa) y bajamos la temperatura, al llegar a d el vapor empieza a condensarse y el primer líquido tiene la composición correspondiente a e. En f se tienen dos fases en equilibrio, h y g. A partir de i todo el vapor se ha condensado y se tiene una única fase líquida. Puede verse cómo cuando se tienen dos fases en equilibrio, la fase vapor es más rica en el componente más volátil, que en este caso es el A al ser  $T_A^\circ < T_B^\circ$ . Es interesante discutir el diagrama con ayuda de la regla de las



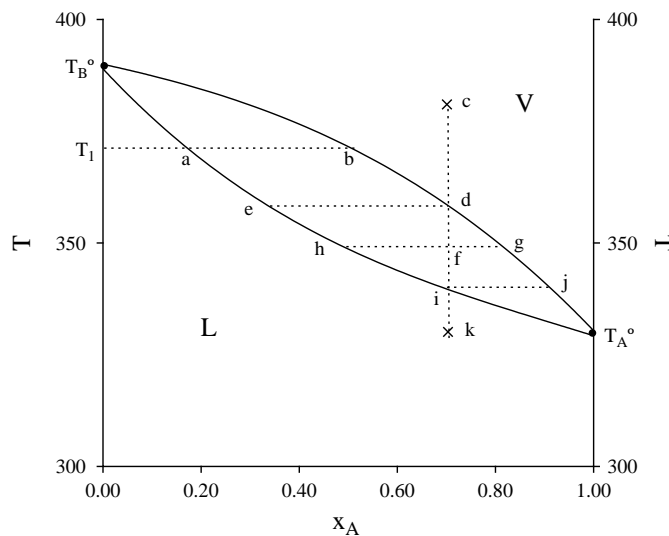


Figura 2.5: Diagrama de fases ( $T$ - $x$ ,  $P$ =cte.) correspondiente a equilibrio líquido-vapor en sistemas de dos componentes totalmente miscibles en fase líquida

fases. Si se tiene una sólo fase, el número de grados de libertad es 3. Puesto que se ha fijado arbitrariamente la presión, quedan 2. Por tanto, para fijar el estado del sistema (indicar en qué punto del diagrama nos encontramos) es necesario indicar  $T$  y  $x_A$ . Cuando hay dos fases en equilibrio, el número de grados de libertad se reduce a 2 (1, descontando la presión). Basta con indicar  $T$ ,  $x_A^{(l)}$  o  $x_A^{(v)}$ , para que los otros dos valores queden fijados. Por ejemplo, si la temperatura es  $T_1$ , la composición de las dos fases en equilibrio es necesariamente, la correspondiente a los puntos  $a$  y  $b$ . Si la composición de la fase líquida es la correspondiente a  $a$ , la temperatura es necesariamente  $T_1$  y la composición de la fase vapor, la correspondiente a  $b$ , etc.

El diagrama no sólo indica la composición de las dos fases cuando están en equilibrio sino también las cantidades relativas de cada una. Veamos la figura 2.6. Tenemos una mezcla de composición global  $x_A^{(t)}$ . Las dos fases en equilibrio tienen concentraciones de  $A$ ,  $x_A^{(l)}$  y  $x_A^{(v)}$ . Si llamamos  $n_T$  al número total de moles,  $n_T^{(l)}$  al número total de moles en la fase líquida y  $n_T^{(v)}$  al número total de moles en la fase vapor, tenemos los balances de materia:

$$\begin{aligned} n_T &= n_T^{(l)} + n_T^{(v)} \\ n_T x_A^{(t)} &= n_T^{(l)} x_A^{(l)} + n_T^{(v)} x_A^{(v)} \end{aligned}$$

resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$n_T^{(l)} (x_A^{(t)} - x_A^{(l)}) = n_T^{(v)} (x_A^{(v)} - x_A^{(t)}) \quad n_T^{(l)} d_l = n_T^{(v)} d_v$$

esta ecuación nos permite conocer las cantidades relativas de las dos fases y se conoce como *regla de la palanca*. La regla de la palanca se cumple en cualquier diagrama de fases.

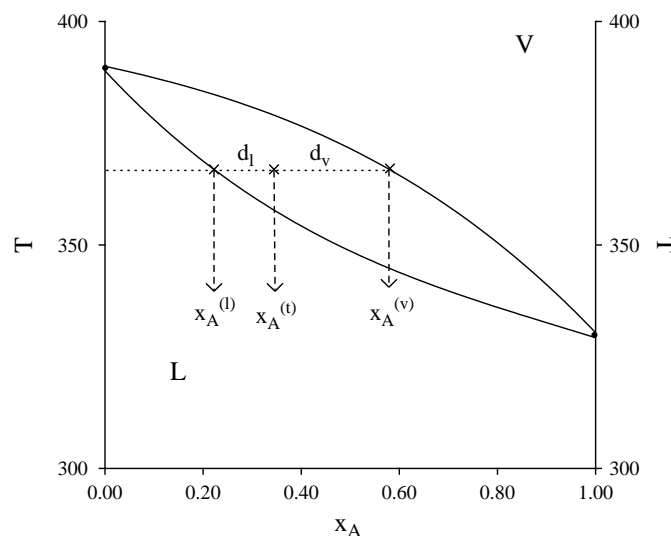


Figura 2.6: Regla de la palanca

### -destilación fraccionada

Una técnica que se utiliza con mucha frecuencia, tanto en el laboratorio como a escala industrial, es la destilación fraccionada. Permite separar los componentes de una mezcla, basándose en su diferente volatilidad. En efecto, si se hierve una disolución, el vapor no tiene la misma composición que el líquido de partida, sino que es más rico en el componente más volátil. Si se hierve parcialmente una disolución, se condensa el vapor, se vuelve a hervir, etc., en cada etapa el vapor se hace más rico en el componente más volátil. En la práctica, el procedimiento se lleva a cabo de forma continua en las columnas de destilación. En un matraz (calderín), situado en la parte inferior de la columna, se coloca la mezcla que se quiere separar, se hierve y a lo largo de la columna ( en la que la temperatura va disminuyendo a medida que se asciende ) tienen lugar sucesivas etapas de condensación y evaporación, de forma que, si la columna es suficientemente eficaz, por su parte superior se obtiene el componente más volátil puro, que se condensa y se recoge.

### -mezclas azeotrópicas

El tipo de diagrama que se acaba de discutir es el más sencillo y se da en sistemas próximos al comportamiento ideal. Si las desviaciones con respecto al comportamiento ideal son grandes, puede haber máximos o mínimos en las curvas T-composición. Puede demostrarse que cuando hay un máximo o un mínimo, en él coinciden las curvas del líquido y del vapor. Esos puntos se llaman azeótropos o, las mezclas correspondientes, mezclas azeotrópicas. En la fig 2.7 se representan los dos tipos. Su interpretación es análoga a la del diagrama anterior ( puede considerarse como la unión de dos diagramas del tipo anterior). Una característica importante de las mezclas azeotrópicas es que al

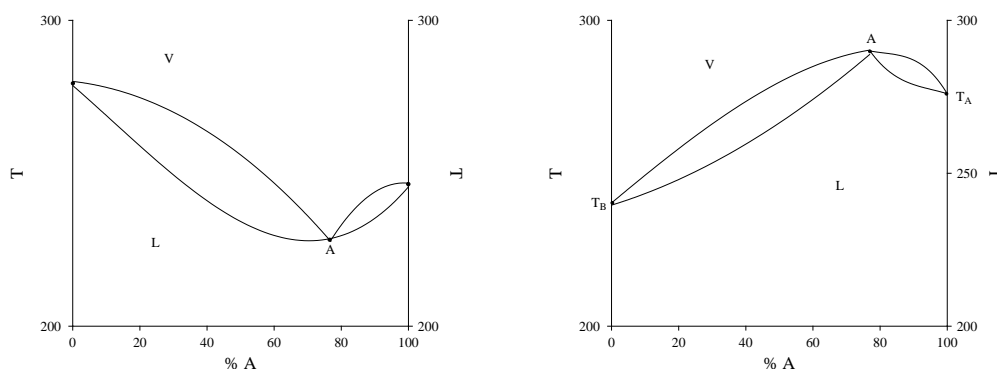


Figura 2.7: Diagramas de fases T-composición con azeótropos mínimo y máximo

hervir, el vapor formado tiene la misma composición que el líquido (las dos curvas coinciden). Ello hace que los componentes de una mezcla azeotrópica no puedan separarse por destilación fraccionada. Un ejemplo típico de mezcla azeotrópica es la mezcla de etanol y agua con un 96 % de etanol y una temperatura de ebullición de  $78,2^{\circ}\text{C}$ , inferior a las del agua y el etanol puros. Por destilación del vino puede obtenerse (y se obtiene) etanol, pero sólo hasta un 96 %. Si se quiere eliminar el 4 % de agua restante, para obtener etanol absoluto, es necesario recurrir a otros medios.

### 2.5.2. Equilibrio líquido-líquido en sistemas de dos componentes parcialmente miscibles

Aunque hay líquidos prácticamente inmiscibles, como agua y mercurio, y otros miscibles en todas proporciones, como agua y etanol, muchas parejas de líquidos son parcialmente miscibles, es decir, uno de ellos puede disolver una cierta cantidad del otro hasta llegar a la saturación, a partir de la cual se separan dos fases (por ejemplo, fenol y agua). Supongamos un sistema de dos líquidos A y B. En la figura 2.8 se representa el diagrama de fases T-composición, a  $P=\text{cte}$ . Cuando en el sistema no se considera la fase gaseosa, generalmente se fija la presión, puesto que las propiedades de las fases condensadas (sólidas y/o líquidas) no dependen mucho de  $P$ . La curva separa dos zonas, una en la que los dos líquidos son totalmente miscibles (una fase) y la otra (la interior) en la que los líquidos no son miscibles y, por tanto, se tienen dos fases. Supongamos que partimos del componente B puro. Al ir añadiendo A, a temperatura constante ( $T_1$ ), nos desplazamos en el diagrama según una línea horizontal. Las primeras cantidades de A se disuelven en B y la mezcla es homogénea. A partir de una cierta concentración (la solubilidad) B se satura de A y se forman dos fases (B, saturado de A, punto a y A saturado de B, punto c). A lo largo de todo el segmento a-c ocurre lo mismo (por ejemplo, en el punto b). Sólo cambian las proporciones relativas de las dos fases, de acuerdo con la regla de la palanca. A partir del punto c, vuelve a

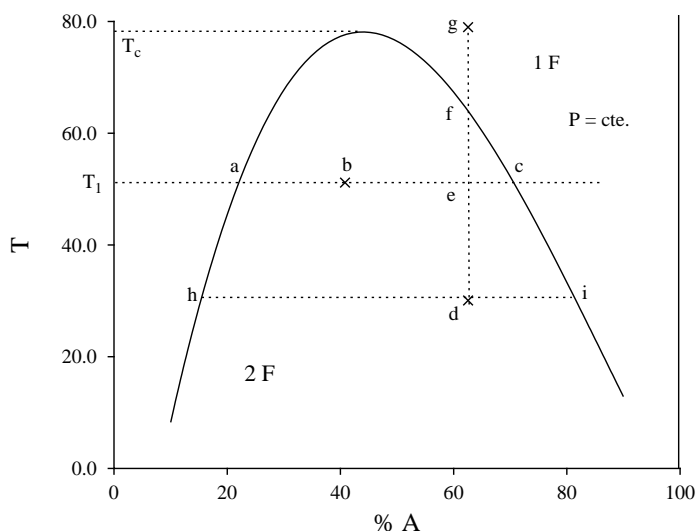


Figura 2.8: Equilibrio líquido-líquido en sistemas de dos componentes parcialmente miscibles

haber una sola fase.

La regla de las fases nos indica que fuera de la curva el número de grados de libertad es 3 ( 2, una vez fijada la presión). Es decir, para fijar el estado del sistema es necesario especificar temperatura y concentración. En el interior hay una fase más y, por tanto, un grado de libertad menos; basta indicar la temperatura o la composición de una de las fases para fijar el estado del sistema, como se ve fácilmente en el diagrama.

Supongamos que partimos de la mezcla representada en el diagrama por el punto d. Se tiene una mezcla de dos fases, h e i. Si vamos aumentando la temperatura, nos movemos a lo largo de una línea vertical. Al llegar a f, el sistema se hace homogéneo y tenemos una sola fase. El máximo de la curva corresponde a una temperatura,  $T_c$ , por encima de la cual los dos líquidos son miscibles en todas proporciones. Se llama temperatura consoluta o de codisolución. Este diagrama es el más habitual, en el que la miscibilidad de los dos líquidos aumenta al aumentar la temperatura. Existen casos en que ocurre lo contrario, como en el sistema trietilamina-agua. Aquí, a bajas temperaturas se forman puentes de hidrógeno entre los dos componentes que no son estables a temperaturas más elevadas. En este caso hay una temperatura consoluta mínima, por debajo de la cual, los dos líquidos son miscibles en todas proporciones. Finalmente existen sistemas con una temperatura consoluta superior y otra inferior, siendo la curva de solubilidad una curva cerrada, dentro de la cual se tienen dos fases y fuera una sola. De este tipo es el sistema nicotina-agua.

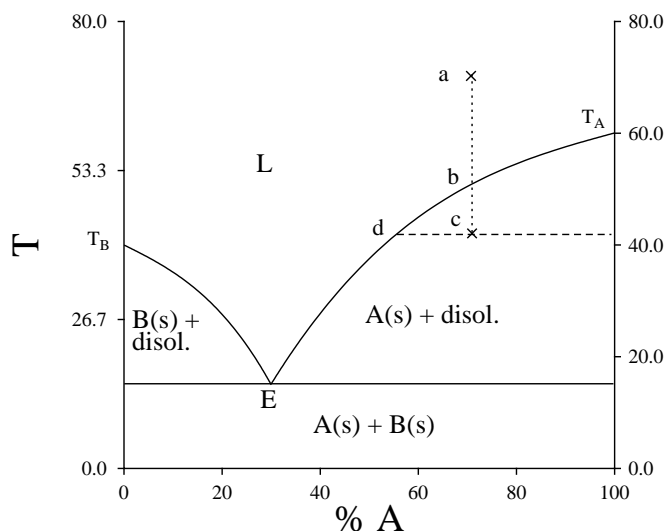


Figura 2.9: Diagrama de fases correspondiente a equilibrio sólido-líquido de un sistema de dos componentes totalmente miscibles en fase líquida

### 2.5.3. Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes totalmente miscibles en fase líquida

Lo mismo que en el caso anterior, el diagrama se dibuja normalmente a  $P = \text{cte}$ , con  $T$  en ordenadas y una variable de concentración en abscisas. Supongamos un sistema de dos componentes, A y B. Expresaremos la composición como  $\%A$ . En la figura 2.9 se representa un diagrama típico. Las curvas representan las temperaturas de congelación de mezclas de distintas concentraciones. Se ve cómo la temperatura de congelación disminuye al aumentar la concentración (descenso crioscópico). Por encima de las curvas se tiene una sola fase líquida. Por debajo de la temperatura correspondiente al punto señalado como E (donde coinciden las dos curvas) sólo hay sólido (dos fases). Entre esa temperatura y las determinadas por las dos curvas se tiene sólido y líquido en equilibrio. A la izquierda del diagrama (a la izquierda del punto E) el sólido es B y a la derecha, A. Supongamos que partimos de la mezcla líquida a y vamos bajando la temperatura. Al llegar a b, el líquido empieza a congelar (se separa A sólido, aunque si el punto de partida estuviese a la izquierda de E, el sólido sería B). La composición del líquido, lógicamente va cambiando (se hace más rico en B). Por ejemplo, en el punto c se tiene un sólido A y una disolución de composición correspondiente al punto d. A partir de la temperatura correspondiente al punto E, toda la mezcla pasa a fase sólida. El punto E tiene la característica de que si se enfría una mezcla líquida de esa composición, al llegar a la temperatura correspondiente a ese punto, solidifican a la vez A y B, manteniéndose constante la composición del líquido mientras se mantenga el equilibrio entre las tres fases. El punto se llama eutéctico (del griego, fácilmente fusible). La temperatura correspondiente es la temperatura eutéctica y representa la menor

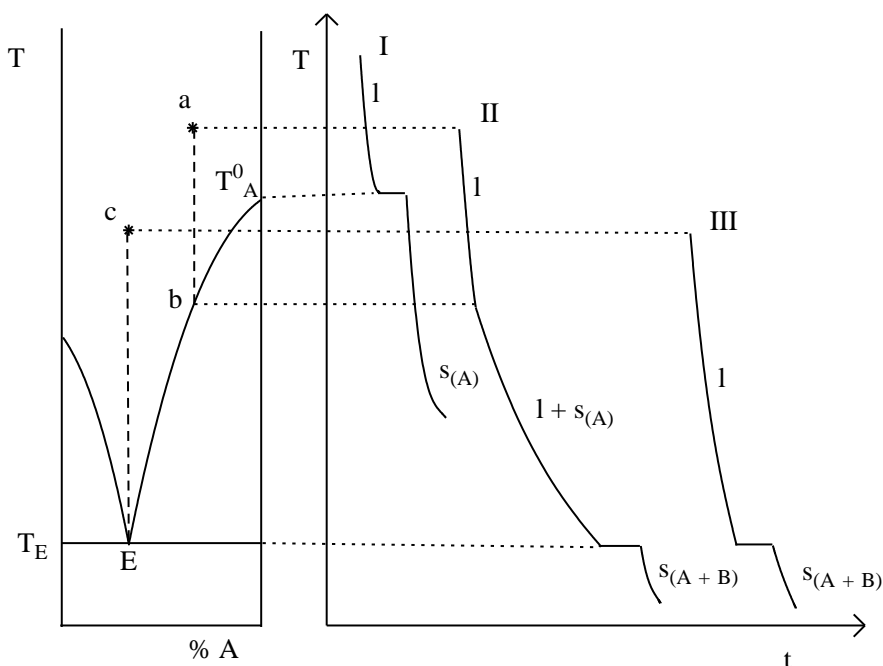


Figura 2.10: Curvas de enfriamiento

temperatura a la que puede haber líquido en el sistema. Si analizamos el diagrama utilizando la regla de las fases vemos que en la zona de una sola fase (líquida) los grados de libertad son 3 (2, descontando la presión); por tanto, para fijar el estado del sistema es necesario indicar  $T$  y concentración. Cuando hay dos fases, sólo hay un grado de libertad (después de fijada la presión). Basta indicar temperatura o composición de la fase líquida, como se ve en el diagrama. Si nos encontramos por debajo de la temperatura eutéctica, la única variable es  $T$ , puesto que las dos fases (sólidas) son sustancias puras. En el punto eutéctico, al haber tres fases en equilibrio, el número de grados de libertad (fijada la presión) es cero. La temperatura y composición del eutéctico, a una presión dada tienen unos valores determinados.

### Curvas de enfriamiento

Una forma de obtener el diagrama que se acaba de discutir es a partir de las curvas de enfriamiento, que consisten en representaciones gráficas temperatura-tiempo. Para obtenerlas, se lleva la mezcla de la composición deseada a una temperatura a la que sólo se tiene una fase líquida y se deja enfriar, registrándose la temperatura en función del tiempo. En la figura 2.10 se representan tres tipos de curvas de enfriamiento junto con un diagrama de fases. La primera (I) corresponde a la sustancia pura, A. El primer

tramo es la curva de enfriamiento de A líquido. Al llegar a la temperatura de fusión  $T^{\circ}_A$ , empieza a formarse A sólido y, mientras coexistan en equilibrio las dos fases, la temperatura se mantiene constante (tramo horizontal en el diagrama). Cuando todo el líquido se ha solidificado, la temperatura vuelve a descender, teniéndose la curva de enfriamiento de A sólido. La segunda curva (II) corresponde a una mezcla de una determinada composición, representada en el diagrama por el punto a. El primer tramo es la curva de enfriamiento de la mezcla líquida. Al llegar a la curva de equilibrio sólido-líquido (punto b en el diagrama), empieza a formarse A sólido. La temperatura no se mantiene constante, puesto que la composición del líquido va cambiando (se va haciendo más rico en B) y, con ella, la temperatura de congelación. Se observa un cambio en la pendiente de la curva (el enfriamiento se hace más lento) debido al calor desprendido en el proceso de solidificación. Cuando la composición del líquido llega a ser la correspondiente a la mezcla eutéctica, empiezan a congelar a la vez A y B, con lo que la composición del líquido y, por tanto, la temperatura, se mantienen constantes. Se tiene un tramo horizontal en la curva de enfriamiento. Cuando todo el líquido ha pasado a sólido, la temperatura vuelve a descender (curva de enfriamiento del sólido). Por último, la tercera curva (III) corresponde a una mezcla que tiene la composición de la mezcla eutéctica (punto c en el diagrama). Al congelar, la temperatura se mantiene constante ( $T_E$ ), por lo que la forma de la curva es igual a la de una sustancia pura.

## 2.6. Disoluciones de electrolitos

Un electrolito es una sustancia que, en disolución, se encuentra total o parcialmente disociada en iones (positivos: cationes y negativos: aniones). Si la disociación es total, se llama electrolito fuerte y si es parcial, electrolito débil. La teoría de la disociación electrolítica se debe a Arrhenius y sus principales apoyos experimentales fueron, en su momento, la conductividad electrolítica (el paso de corriente eléctrica a través de disoluciones) y los resultados de medidas de propiedades coligativas. En la tabla 2.4 se recogen datos de presión osmótica para ilustrar esto último. Se tienen valores experimentales para disoluciones de distintas sustancias con dos concentraciones diferentes de cada una y los valores calculados con la ecuación de van't Hoff ( $\Pi = cRT$ ). Se observa

Cuadro 2.4: Valores experimentales y calculados de presiones osmóticas de diferentes disoluciones

	sacarosa		KCl		$BaCl_2$	
concentración	$10^{-2}M$	$10^{-3}M$	$10^{-2}M$	$10^{-3}M$	$10^{-2}M$	$10^{-3}M$
$\Pi_{calc/atm}$	0,224	0,0224	0,224	0,0224	0,224	0,0224
$\Pi_{exp/atm}$	0,224	0,0224	0,435	0,0442	0,612	0,0648
$\Pi_{exp}/\Pi_{calc}$	1,0	1,0	1,94	1,97	2,73	2,89

que, en el caso de la sacarosa, los valores experimentales coinciden bien con los teóricos pero no ocurre lo mismo para el KCl y el  $BaCl_2$ . En el primer caso, el cociente entre el

valor experimental y el calculado es próximo a 2 y en el segundo a 3 y la proximidad al número entero es mayor al ser más diluída la disolución. La explicación es fácil si se acepta que la sacarosa es un no electrolito, el KCl está totalmente disociado en dos iones y el  $BaCl_2$  en tres. Por otra parte, la ecuación de van't Hoff es sólo aproximada y se cumple tanto mejor cuanto más diluída es la disolución. También se observa que la desviación con respecto al correspondiente número entero es mayor en el  $BaCl_2$  que en el KCl y en éste que en la sacarosa. La experiencia indica que la desviación con respecto al comportamiento ideal ( en este caso, con respecto a la ecuación de van't Hoff ) es tanto mayor cuanto mayor sea la carga de los iones (en el  $BaCl_2$  hay un ión divalente, mientras que en el KCl son los dos monovalentes).

Las expresiones aproximadas de las propiedades coligativas, en disoluciones de electrolitos, se pueden expresar introduciendo el *factor de van't Hoff*,  $i$ , que representa el número de moles ( de moléculas neutras o con carga eléctrica ) que resultan de la disociación de un mol de soluto:

$$\Delta T_c = iK_c m$$

$$\Delta T_e = iK_e m$$

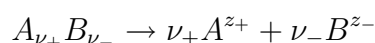
$$\Pi = icRT$$

## Osmolaridad

A veces es conveniente conocer la concentración global de una disolución. Por ejemplo, las propiedades coligativas dependen de esta concentración global. La osmolaridad es el número total de moles de todos los solutos, incluyendo los resultantes de las posibles disociaciones, por litro de disolución. Por ejemplo, una disolución 0,1 M de KCl, es 0,2 osmolar, al estar disociado el KCl en dos iones. Si se tienen electrolitos débiles en la disolución, es necesario conocer, lógicamente, sus grados de disociación para poder calcular la osmolaridad.

### 2.6.1. Potencial químico en disoluciones de electrolitos

Formalmente, las expresiones del potencial químico de electrolitos o de iones individuales pueden ser las mismas que las correspondientes a no electrolitos. Sin embargo, existe el problema de que no es posible medir coeficientes de actividad de iones aislados: no es posible en ningún experimento modificar la concentración de un determinado ión, manteniendo constante las concentraciones de todas las demás especies de la disolución. Por ello se utilizan coeficientes de actividad medios de electrolitos ( $\gamma_{\pm}$ ). Sea el electrolito:



El coeficiente de actividad iónico medio se define por la expresión:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$$



donde:

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

Análogamente se definen las actividades y molalidades (o molaridades) iónicas medias por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} a_{\pm}^{\nu} &= a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \\ m_{\pm}^{\nu} &= m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \\ M_{\pm}^{\nu} &= M_+^{\nu_+} M_-^{\nu_-} \end{aligned}$$

El potencial químico medio se define como:

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu}$$

donde  $\mu_+$  y  $\mu_-$  son los potenciales químicos del catión y del anión, respectivamente. El potencial químico medio se relaciona con la actividad o con la concentración media ( molalidad, p. ej. ) por la ecuación:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^* + RT \ln a_{\pm} = \mu_{\pm}^* + RT \ln \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^0}$$

### 2.6.2. Fuerza iónica

Las desviaciones con respecto al comportamiento ideal en una disolución se deben fundamentalmente a la concentración y a las interacciones electrostáticas entre iones. Un parámetro importante en el estudio de las propiedades de las disoluciones es la fuerza iónica, que se define por la ecuación siguiente:

$$I \equiv 1/2 \sum_i c_i z_i^2$$

donde  $c_i$  son las concentraciones de los distintos iones presentes en la disolución (molalidad o molaridad) y  $z_i$  las cargas respectivas.

### 2.6.3. Ecuación de Debye-Hückel

Peter Debye y Erich Hückel (1923) desarrollaron una teoría que permite calcular coeficientes de actividad de iones aislados o coeficientes de actividad iónicos medios de electrolitos. Es una teoría aproximada que supone que las desviaciones del comportamiento ideal se deben únicamente a las interacciones electrostáticas, de modo que los coeficientes de actividad de las moléculas neutras sería la unidad. Como consecuencia de las aproximaciones, la teoría es sólo válida para disoluciones muy diluídas. El coeficiente de actividad resulta ser función de la fuerza iónica. Una expresión de la ley de Debye-Hückel es:

$$\log \gamma_{\pm} = -A \frac{|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}$$

donde A es una constante que depende de la naturaleza del disolvente y de la temperatura. Así, para agua a 25°C vale  $0,509(L/mol)^{1/2}$ . B depende del disolvente y de la temperatura y a es la distancia media de aproximación entre dos iones con carga opuesta. Esta ecuación se cumple bastante bien para fuerzas iónicas menores de 0,1M. Si la fuerza iónica de la disolución es suficientemente baja, de modo que  $Ba\sqrt{I} \ll 1$ , queda la ley límite de Debye-Hückel:

$$\log\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

La ecuación puede aplicarse también al cálculo de coeficientes de actividad de iones individuales:

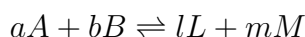
$$\log\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}$$

La ley límite de Debye-Hückel se cumple razonablemente bien hasta fuerzas iónicas del orden de 0,01M.

# Capítulo 3

## Equilibrio Químico

Cuando se ponen en contacto los reactivos de una reacción (o una mezcla de reactivos y productos), el sistema, en general, no estará en equilibrio y, por tanto, evolucionará con el tiempo. Si se mantienen en el mismo recipiente reactivos y productos, llegará a establecerse el equilibrio y la composición pasará a ser constante. Trataremos de ver hacia dónde evoluciona el sistema, a partir de unas condiciones particulares, y cuál es la composición, una vez alcanzado el equilibrio. Sea la reacción:



si en unas condiciones particulares (a T y P ctes.) se tiene una mezcla con  $n_A$  moles de A,  $n_B$  moles de B,  $n_L$  moles de L y  $n_M$  moles de M y tiene lugar un cambio infinitesimal en la composición del sistema, debido a la reacción, el nuevo número de moles será:  $n_A + dn_A$ ,  $n_B + dn_B$ ,  $n_L + dn_L$  y  $n_M + dn_M$ . Las variaciones no son independientes sino que están relacionadas, de acuerdo con los coeficientes estequiométricos:

$$-\frac{1}{a}dn_A = -\frac{1}{b}dn_B = \frac{1}{l}dn_L = \frac{1}{m}dn_M = d\lambda \quad (3.1)$$

donde  $\lambda$  se llama grado de reacción o grado de avance de la reacción y representa un número de moles genérico de la reacción. La variación de G para el proceso es:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_L dn_L + \mu_M dn_M = (-a\mu_A - b\mu_B + l\mu_L + m\mu_M)d\lambda$$

y, reordenando:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = l\mu_L + m\mu_M - a\mu_A - b\mu_B = \Delta G_R \quad (3.2)$$

Donde  $\Delta G_R$  es la energía libre de Gibbs de reacción (diferencia entre la G de  $n_L$  mol de L +  $n_M$  mol de M y  $n_A$  mol de A +  $n_B$  mol de B). La reacción evolucionará espontáneamente en el sentido en que disminuya G, es decir:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} < 0$$

### 3.1. Energía libre de Gibbs en función de la composición

Los potenciales químicos de reactivos y productos son función de la composición, por tanto, sustituyendo sus valores en la ecuación (3.2) se puede poner  $\Delta G_R$  en función de variables de composición (en adelante prescindiremos del subíndice R en la expresión de la energía libre de Gibbs de reacción). Si la reacción es en fase gaseosa:

$$\Delta G = l(\mu_L^0 + RT \ln f_L) + m(\mu_M^0 + RT \ln f_M) - a(\mu_A^0 + RT \ln f_A) - b(\mu_B^0 + RT \ln f_B)$$

reordenando:

$$\Delta G = l\mu_L^0 + m\mu_M^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{f_L^l f_M^m}{f_A^a f_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_L^l f_M^m}{f_A^a f_B^b}$$

Donde  $\Delta G^0$  es la energía libre de Gibbs normal o estándar: energía libre de Gibbs de reacción cuando reactivos y productos se encuentran en sus respectivos estados de referencia. Si puede suponerse comportamiento ideal, se sustituyen las fugacidades por las presiones parciales:

$$\Delta G \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_L^l p_M^m}{p_A^a p_B^b}$$

Para una reacción en disolución, la expresión es formalmente idéntica, salvo con actividades y concentraciones en lugar de fugacidades y presiones parciales (no confundir la  $a$  de actividad con el coeficiente estequiométrico):

$$\Delta G = l\mu_L^* + m\mu_M^* - a\mu_A^* - b\mu_B^* + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

Estas ecuaciones permiten calcular el valor de  $\Delta G$  para una mezcla de reactivos y productos con concentraciones (o presiones parciales) arbitrarias. Su signo permite conocer en qué sentido evoluciona la reacción.  $\Delta G$  varía, pues, con la composición; a medida que avanza la reacción, va cambiando hasta que llega a hacerse cero; en ese momento se ha alcanzado el equilibrio:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_L)_{eq}^l (a_M)_{eq}^m}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{[L]_{eq}^l [M]_{eq}^m}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

donde el subíndice "eq" hace referencia al equilibrio.  $\Delta G^0$  depende sólo de la temperatura y la presión, con lo que puede escribirse:

$$\frac{(a_L)_{eq}^l (a_M)_{eq}^m}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} = \exp(-\Delta G^0/RT) = K \quad (3.3)$$

donde K es una constante, a una temperatura y presión dadas, llamada constante de equilibrio.

$$K = \frac{(a_L)_{eq}^l (a_M)_{eq}^m}{(a_A)_{eq}^a (a_B)_{eq}^b} \simeq \frac{[L]_{eq}^l [M]_{eq}^m}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

En general se prescinde del subíndice "eq", pero debe recordarse que las concentraciones y actividades en la expresión de la constante de equilibrio se refieren al equilibrio. A partir de la ecuación 3.3 se obtiene fácilmente:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (3.4)$$

Para las reacciones en fase gaseosa, el razonamiento y el desarrollo es análogo, obteniéndose:

$$K = \frac{(f_L)_{eq}^l (f_M)_{eq}^m}{(f_A)_{eq}^a (f_B)_{eq}^b} \simeq \frac{P_{L,eq}^l P_{M,eq}^m}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} = K_P$$

con la diferencia de que en fase gaseosa la constante de equilibrio depende sólo de T, al estar establecidos los estados de referencia a la presión de 1 bar. Generalmente, en reacciones en fase gaseosa es una buena aproximación suponer comportamiento ideal y se utiliza  $K_P$  en vez de K. También pueden utilizarse otras formas prácticas de la constante de equilibrio. Recordando que, en una mezcla de gases ideales, la presión parcial de uno de ellos es:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

queda:

$$K_P = \frac{P_{L,eq}^l P_{M,eq}^m}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} = \frac{[L]_{eq}^l [M]_{eq}^m}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} RT^{(l+m-a-b)} = K_c RT^{\Delta \nu}$$

donde  $K_c$  es una expresión formalmente análoga a la constante de equilibrio, en función de las concentraciones. Recordando la ley de Dalton para una mezcla de gases ideales,  $P_i = P x_i$ , se puede escribir:

$$K_P = \frac{P_{L,eq}^l P_{M,eq}^m}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b} = \frac{x_{L,eq}^l x_{M,eq}^m}{x_{A,eq}^a x_{B,eq}^b} P^{(l+m-a-b)} = K_x P^{\Delta \nu}$$

donde  $K_x$  es otra forma práctica de expresar la constante de equilibrio en fase gaseosa. Cualquier forma de expresar la constante de equilibrio supone una relación entre las concentraciones de reactivos y productos, una vez alcanzado aquel. Si se conocen las concentraciones iniciales y la estequiometría de la reacción, dicha constante permite calcular fácilmente la composición en el equilibrio.

## 3.2. Influencia de la temperatura en la constante de equilibrio

Así como la presión tiene poca influencia en las constantes de equilibrio ( en reacciones gaseosas, ninguna), la temperatura sí tiene un efecto importante. A partir de la ecuación 3.4, tenemos:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

derivando con respecto a la temperatura, a  $P = \text{cte}$  :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial(\frac{\Delta G^\circ}{T})}{\partial T}\right)_P$$

introduciendo la ecuación de Gibbs-Helmholtz (1.23), queda:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.5)$$

ecuación que se conoce como isobara de van't Hoff. Si en el intervalo de temperaturas que estamos considerando se puede considerar  $\Delta H^\circ$  constante, la integración de 3.5 da:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \text{cte.}$$

Es decir, la representación gráfica de  $\ln K$  vs  $1/T$ , debe dar una recta, de cuya pendiente se puede obtener  $\Delta H^\circ$ . Así se puede determinar la entalpía normal de una reacción incompleta, que no podría medirse en una bomba calorimétrica, p. ej. Si se integra entre dos temperaturas, se tiene:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3.6)$$

Ecuación que permite calcular la constante de equilibrio de una reacción a una temperatura, si se conoce su valor a otra y la entalpía normal de la reacción.

### 3.3. Influencia de la temperatura y la presión sobre la composición de una mezcla en equilibrio químico

El efecto de la temperatura se ve fácilmente analizando la isobara de van't Hoff (3.5). El signo de la derivada de  $\ln K$  con respecto a  $T$  depende del signo de  $\Delta H^\circ$ . Para una reacción endotérmica, dicho signo es positivo y, por tanto,  $K$  aumenta al aumentar la temperatura, es decir, el equilibrio se desplaza a la derecha. En reacciones exotérmicas, el mismo razonamiento indica que al aumentar la temperatura, la reacción se desplaza a la izquierda.

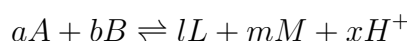
El efecto de la presión es poco importante en general en reacciones en las que sólo intervienen sólidos y/o líquidos. En equilibrios gaseosos podemos partir de la ecuación:

$$K \simeq K_p = K_x P^{\Delta\nu}$$

$K$  es independiente de la presión; por tanto, al cambiar  $P$ , deberá cambiar también  $K_x$ , para mantener  $K$  constante. Debe tenerse en cuenta el signo de  $\Delta\nu$ . Si  $\Delta\nu = 0$ ,  $P^{\Delta\nu} = 1$  y, por tanto,  $K_x$  no varía con  $P$ . Si  $\Delta\nu > 0$ , al aumentar  $P$ , aumenta también  $P^{\Delta\nu}$ , con lo que  $K_x$  debe disminuir, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda. Si  $\Delta\nu < 0$  el equilibrio se desplaza a la derecha, al aumentar la presión.

### 3.4. Estado de referencia bioquímico

Si bien es el valor de  $\Delta G$  el que nos dice hacia dónde evoluciona espontáneamente una reacción, a unas T y P dadas,  $\Delta G^{\circ}$  es un indicativo de la espontaneidad de la reacción.  $\Delta G$  y  $\Delta G^{\circ}$  serán parecidos si se trabaja con concentraciones próximas a las de los estados de referencia. En las reacciones bioquímicas frecuentemente intervienen protones y generalmente tienen lugar a valores de pH próximos a la neutralidad. Las concentraciones de protones, por tanto, ( $\simeq 10^{-7}M$ ) son muy distintas de la correspondiente al estado de referencia habitual (1M) y, por tanto,  $\Delta G$  es muy diferente de  $\Delta G^{\circ}$ . Para evitar esto, los bioquímicos utilizan un sistema de referencia ligeramente diferente del fisicoquímico: el estado de referencia bioquímico toma como concentración para los protones  $10^{-7}M$ , manteniendo para las demás especies los estados de referencia normales. Se suele utilizar el apóstrofe para indicar estado de referencia bioquímico ( $\Delta G^{o'}$ ,  $K'$ , etc.). Si tenemos, p. ej., una reacción:



El valor de  $\Delta G$  no puede depender, lógicamente, de los estados de referencia que se tomen, pero sí  $\Delta G^{\circ}$ . Fácilmente puede calcularse la energía libre de Gibbs normal (y, por tanto, la constante de equilibrio) en un estado de referencia si se conoce su valor en el otro. Recordando que las concentraciones que aparecen en la expresión de  $\Delta G$  y de K son relativas a los estados de referencia:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m [H^+]^x}{[A]^a [B]^b} = \Delta G^{o'} + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m \left(\frac{[H^+]}{10^{-7}}\right)^x}{[A]^a [B]^b}$$

de donde se obtiene fácilmente:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{o'} + RT \ln (10^7)^x = \Delta G^{o'} + 16,1xRT$$

si los protones estuviesen en los reactivos, la ecuación sería:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{o'} + RT \ln (10^{-7})^x = \Delta G^{o'} - 16,1xRT$$

### 3.5. Equilibrio en reacciones heterogéneas

Una reacción heterogénea es aquella en la que coexisten varias fases. Consideremos un ejemplo:



donde tenemos dos fases, una sólida ( la sustancia pura  $NH_4Cl$ ) y otra gaseosa, mezcla de  $HCl$  y  $NH_3$ . Como en cualquier otro equilibrio, la constante de equilibrio viene dada por:

$$K = \frac{f_{HCl} f_{NH_3}}{a_{NH_4Cl}}$$

Suponiendo comportamiento ideal en la fase gaseosa, las fugacidades pueden sustituirse por las presiones parciales y, puesto que la actividad es relativa al estado de referencia

y en un sólido puro el estado de referencia es la propia sustancia pura, la actividad del  $NH_4Cl$  es la unidad, con lo que queda:

$$K \simeq P_{HCl}P_{NH_3}$$

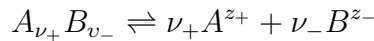
En general, cuando en un equilibrio participan sólidos y/o líquidos puros, sus actividades no aparecen de forma explícita en la expresión de la constante de equilibrio.

## 3.6. Equilibrios iónicos

Equilibrios iónicos son aquellos en los que intervienen moléculas con carga eléctrica (iones). Su tratamiento termodinámico es igual al de los equilibrios no iónicos. Debe observarse que aunque se utilicen nombres diferentes como constantes de disociación, producto iónico del agua, constante de hidrólisis, producto de solubilidad, etc., en todos los casos se trata de constantes de equilibrio. Una diferencia en la práctica es que en los equilibrios iónicos las desviaciones con respecto al comportamiento ideal son mayores al ser más fuertes las interacciones moleculares. Ello hace que el prescindir de los coeficientes de actividad suponga una peor aproximación en este caso.

### 3.6.1. Disociación de un electrolito débil

Consideremos en primer lugar el caso más sencillo, el equilibrio de disociación de un electrolito débil:



La constante de equilibrio es:

$$K = \frac{a_{A^{z_+}}^{\nu_+} a_{B^{z_-}}^{\nu_-}}{a_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}}} = \frac{[A^{z_+}]^{\nu_+} [B^{z_-}]^{\nu_-}}{[A_{\nu_+}B_{\nu_-}]} \frac{\gamma_{A^{z_+}}^{\nu_+} \gamma_{B^{z_-}}^{\nu_-}}{\gamma_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}}}$$

Si recordamos que:

$$\gamma_{A^{z_+}}^{\nu_+} \gamma_{B^{z_-}}^{\nu_-} = \gamma_{\pm}^{\nu}$$

siendo  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ . Considerando unidad (como una primera aproximación) el coeficiente de actividad de la especie neutra,

$$K = \frac{[A^{z_+}]^{\nu_+} [B^{z_-}]^{\nu_-}}{[A_{\nu_+}B_{\nu_-}]} \gamma_{\pm}^{\nu} = K_c \gamma_{\pm}^{\nu}$$

donde  $K_c$  es una expresión formalmente igual a la de la constante de equilibrio, en términos de concentraciones en lugar de actividades (constante de equilibrio, suponiendo comportamiento ideal). Tomando logaritmos e introduciendo la ley límite de Debye-Hückel:

$$\log K_c = \log K + \nu A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

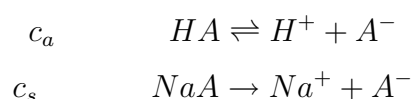
La ecuación anterior nos indica que  $K_c$  y, por tanto, la composición de la mezcla en equilibrio, depende de la fuerza iónica, lo que se conoce como efecto salino. P. ej., el



grado de disociación de un electrolito débil aumenta al aumentar la fuerza iónica. Por otra parte, la ecuación permite determinar  $K$  experimentalmente. En efecto, si se mide  $K_c$  (a partir del análisis de mezclas en equilibrio) para distintos valores de la fuerza iónica, la representación gráfica de  $\log K_c$  vs  $\sqrt{I}$  debe dar una recta (al menos para valores bajos de  $I$ , donde se cumple la ley límite de Debye-Hückel), de ordenada en el origen  $\log K$ .

### 3.6.2. Ácido débil y sal de ese ácido

Consideremos ahora el caso un poco más complicado de un ácido débil y una sal de ese ácido (supongamos la sal sódica y totalmente disociada). Consideraremos comportamiento ideal, por lo que utilizaremos concentraciones y no actividades.



$c_a$  y  $c_s$  son las concentraciones de ácido y sal, respectivamente. El efecto de ion común hace que el ácido se encuentre muy poco disociado. En la disolución tenemos cinco especies químicas ( $HA$ ,  $H^+$ ,  $A^-$ ,  $Na^+$  y  $OH^-$ ) por lo que, si queremos conocer sus concentraciones, necesitamos cinco ecuaciones. En general, las ecuaciones que relacionan las concentraciones de distintas sustancias en una disolución son: constantes de equilibrio, balances de materia y balance de carga (la disolución debe ser eléctricamente neutra). En este caso:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \\ k_w &= [H^+][OH^-] \\ [Na^+] &= c_s \\ [Na^+] + [H^+] &= [OH^-] + [A^-] && \text{balance de carga} \\ c_a + c_s &= [HA] + [A^-] && \text{balance de materia} \end{aligned}$$

La resolución de este tipo de sistemas de ecuaciones puede no ser sencilla. Es posible hacer algunas simplificaciones. Si suponemos que, por ser el ácido muy débil y por el efecto de ión común, el ácido se encuentra prácticamente sin disociar:  $c_a \simeq [HA]$  y  $c_s \simeq [A^-]$ , con lo que:

$$K_a \simeq \frac{c_s [H^+]}{c_a}$$

Tomando logaritmos y reordenando queda:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

ecuación que se conoce como de Henderson-Hasselbalch y que nos permite calcular el pH de la disolución. Si pretendemos resolver exactamente el sistema de ecuaciones para calcular  $H^+$  y, por tanto, el pH, tendremos:

$$c_s + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{c_a + c_s}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$

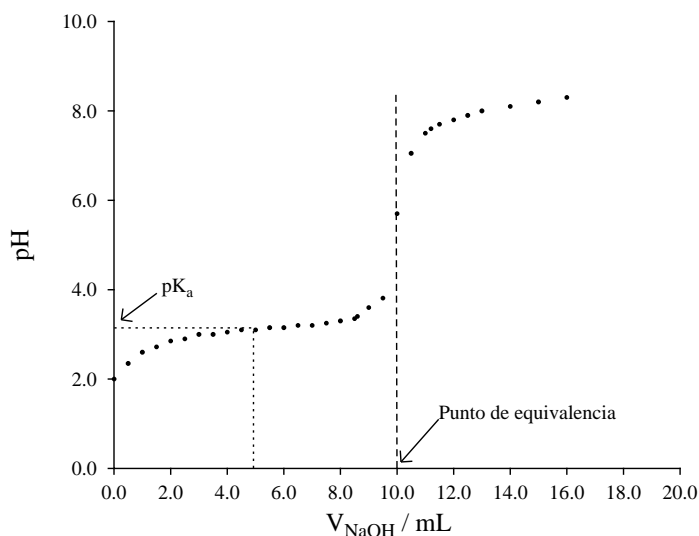


Figura 3.1: curva de valoración de un ácido débil con NaOH

Aparentemente la ecuación es muy diferente a la obtenida de forma simplificada, pero si damos valores normales a  $c_a$  y  $c_s$ , pongamos, 0,1M, los términos  $[H^+]$  y  $\frac{K_w}{[H^+]}$  son casi siempre claramente despreciables, con lo que se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Este razonamiento numérico nos lleva a admitir que la aproximación que lleva a esta ecuación es generalmente correcta.

### 3.7. Valoración de un ácido débil con una base fuerte

La ecuación de Henderson-Hasselbalch permite interpretar teóricamente parte de la curva de valoración (pH vs volumen de reactivo) de un ácido débil con una base fuerte (con NaOH, p. ej.). La curva tiene la forma de la figura 3.1. Antes de comenzar a añadir el reactivo, el pH es el de la disolución del ácido. Al añadir algo de NaOH, se produce la sal sódica sódico como consecuencia de la neutralización del ácido. Se tiene, pues, una disolución tampón y el pH varía lentamente al añadir la base hasta las proximidades del punto de equivalencia (cuando el número de moles de base añadidos es igual al que había de ácido en la disolución inicial). Este tramo de la curva cumple aproximadamente la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Cuando el volumen de base añadido es la mitad del correspondiente al punto de equivalencia (punto de semiequivalencia) se ha neutralizado la mitad del ácido y, por tanto, la concentración de éste es igual a la del anión, con lo que, de acuerdo con la ec. de Henderson-Hasselbalch, se cumplirá que  $pH = pK_a$ . La obtención experimental de la curva de valoración (valoración potenciométrica) permite, pues, obtener fácilmente un valor aproximado del  $pK_a$  del ácido.

### 3.8. Disoluciones tampón

Una disolución tampón (o reguladora o amortiguadora del pH o, simplemente, un tampón) es una disolución que mantiene su pH prácticamente constante si se le añaden cantidades moderadas de un ácido o una base. Se puede preparar como una disolución de un ácido débil y una sal de ese ácido (sistema discutido en el apartado anterior). En general, la disolución tampón contiene un par ácido-base conjugados (según la terminología de Brønsted y Lowry) con concentraciones suficientes de ambas especies. Supongamos el tampón formado por ácido acético y acetato. Si se añade una cantidad moderada de ácido, los protones se unen casi en su totalidad con los iones acetato (base fuerte, base conjugada del ácido débil acético), con lo que el pH cambia poco. El acetato constituye lo que se denomina la reserva alcalina (básica) del tampón. Si, por el contrario, añadimos al tampón una base (NaOH, p. ej.) los iones  $OH^-$  reaccionan con los  $H^+$  procedentes de la disociación del acético, para dar agua, con lo que el equilibrio de disociación del ácido acético se desplaza a la derecha ( la base neutraliza el ácido). El ácido acético constituye, en este caso, la reserva ácida del tampón. La forma más habitual de preparar un tampón es como una disolución de un ácido débil (HA) y una sal de ese ácido. Las concentraciones necesarias de las dos especies se pueden calcular resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

y

$$c_T = [HA] + [A^-]$$

donde  $c_T$  es la concentración total del tampón. La capacidad de mantener constante el pH se denomina capacidad de tamponación y depende de la concentración total. A mayor concentración, mayor capacidad de tamponación. También la capacidad de tamponación depende del pK del ácido. Es máxima cuando el pH coincide con el pK. En la práctica, un tampón funciona adecuadamente para valores del pH:

$$pH = pK \pm 1$$

En la tabla 3.1 se dan valores de los pK correspondientes a algunos de los tampones más utilizados. Por ejemplo, puede utilizarse un tampón acético-acetato para mantener un pH próximo a 5. No tendría ningún sentido utilizar ese tampón para trabajar a un pH próximo a 8.

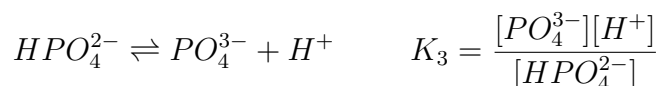
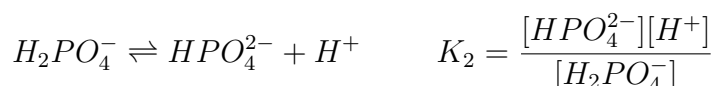
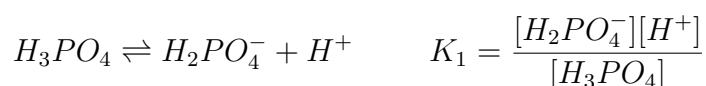
Los fluidos biológicos deben mantener su pH prácticamente constante dentro de márgenes muy estrechos. Así, la sangre humana tiene un pH=7,35. Los pH de estos fluidos se mantienen gracias a sistemas tampón. P. ej., en la sangre el pH se mantiene gracias a los tampones  $H_2CO_3/HCO_3^-$  (el más importante),  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  y diversas proteínas.

Cuadro 3.1: Algunos de los tampones más utilizados

Tampón	pK
Acético/acetato	4,7
$H_2CO_3/HCO_3^-$	6,4
$NaPO_4H_2/Na_2PO_4H$	7,1
Tris/HCl (tris (hidroximetil) aminometano)	8,1
$H_3BO_3/NaH_2BO_3$	9,2
$NaCO_3H/Na_2CO_3$	10,3

### 3.9. Disociación de ácidos polipróticos

Consideremos el caso del ácido fosfórico. Tenemos tres equilibrios de disociación:



Por otra parte, como en cualquier disolución acuosa, debe cumplirse:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Además, tenemos un balance de materia ( si  $c_T$  es la concentración total de fosfato) y el balance de cargas:

$$c_T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

Tenemos, pues, 6 ecuaciones para las 6 incógnitas. Es interesante ver cómo afecta el pH a la concentración de las distintas especies. P. ej., podemos poner en el anterior balance de materia las concentraciones de todas las especies fosfato en función de  $[H_3PO_4]$ , utilizando las constantes de equilibrio, con lo que queda:

$$c_T = [H_3PO_4] \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3} \right)$$

de donde

$$[H_3PO_4] = \frac{c_T}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3}}$$

otras ecuaciones análogas pueden obtenerse para las demás especies fosfato. En la figura 3.2 se representan las concentraciones de las distintas especies fosfato ( $P_i$ ), en

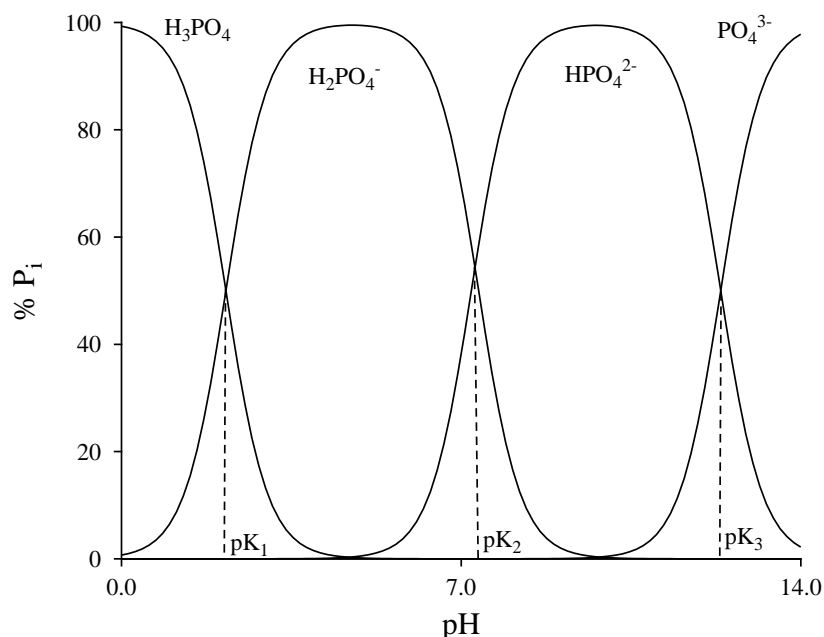


Figura 3.2: Variación de las concentraciones (en porcentaje del total) de las distintas especies fosfato ( $P_i$ ) en función del pH.

porcentaje del total, en función del pH. En los puntos donde se cortan dos curvas, las concentraciones de las dos especies correspondientes son iguales y, por tanto, (ver las expresiones de las constantes de equilibrio) en esos puntos se cumple que  $pH=pK$ . El examen de la gráfica nos indica que aunque en general en una disolución se tienen las cuatro especies fosfato, en la práctica, a un pH dado sólo son significativas las concentraciones de dos de ellas, lo que simplifica los cálculos si se quiere conocer la composición del sistema. P. ej., a  $pH=7$  prácticamente sólo se tiene  $H_2PO_4^-$  y  $HPO_4^{2-}$ . Un caso muy importante en relación con la disociación de ácidos polipróticos está en las proteínas. Una proteína tiene muchos grupos protonables y el que se encuentren protonados o no depende del pH. Naturalmente, la estructura tridimensional de la proteína (y con ella su funcionalidad) depende de las interacciones entre los distintos grupos y, por tanto de su grado de protonación y, en definitiva, del pH. Como ejemplo, podemos ver el diagrama correspondiente a la abundancia relativa de las distintas especies del aminoácido histidina, en función del pH.

### 3.10. Hidrólisis

Las disoluciones acuosas de NaCl o de acetato amónico ( $NH_4Ac$ ) son prácticamente neutras. Sin embargo, una disolución de acetato sódico (NaAc) es básica, mientras que otra de  $NH_4Cl$  tiene pH ácido. Este distinto comportamiento de las sales en disolución

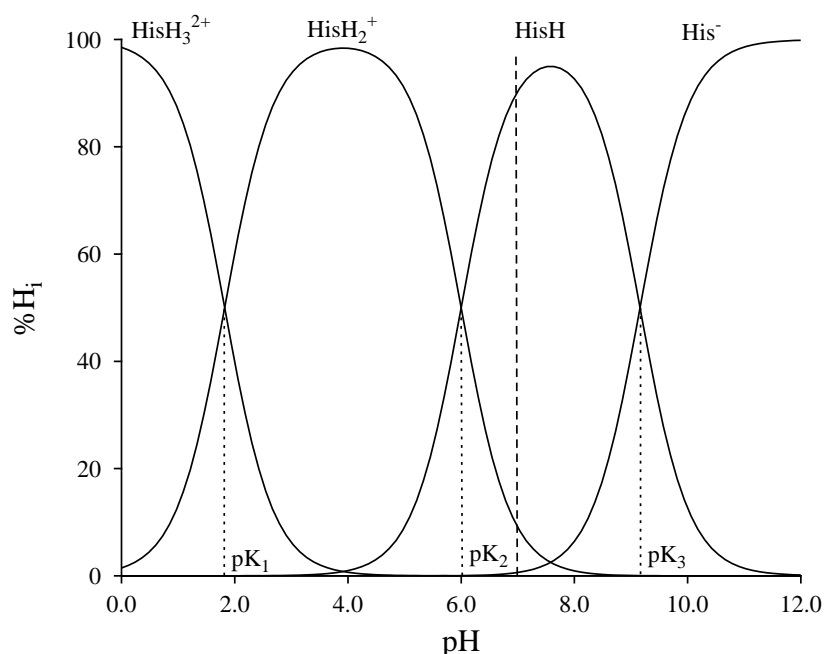


Figura 3.3: Abundancia relativa de las distintas formas protonadas de la histidina en función del pH

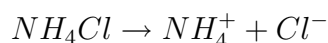
en relación con el pH se debe al fenómeno de la hidrólisis, es decir a su reacción con el agua. La mayor parte de las sales son electrolitos fuertes, es decir, pueden considerarse totalmente disociadas en disolución. Sus iones pueden reaccionar con el agua. Consideremos varios casos:

a) sal de ácido fuerte y base fuerte ( $\text{NaCl}$ , p. ej.):

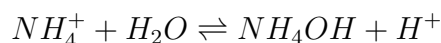


En este caso ni el  $\text{Cl}^-$  ( que "procede" del ácido fuerte  $\text{HCl}$  ) ni el  $\text{Na}^+$  ( que "procede" de la base fuerte  $\text{NaOH}$  ) reaccionan con el agua ( simplemente se hidratan ), con lo que no modifican el pH.

b) sal de ácido fuerte y base débil ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , p.ej.):



el  $\text{Cl}^-$  no se hidroliza, pero sí el ión  $\text{NH}_4^+$ , que "procede" de la base débil  $\text{NH}_4\text{OH}$  y reacciona con el agua según la reacción:



con lo que aumenta la concentración de protones (baja el pH). La constante de equilibrio de esta reacción es la constante de hidrólisis del  $\text{NH}_4^+$ :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Es fácil comprobar que la constante de hidrólisis está relacionada con la constante de disociación del hidróxido amónico,  $K_b$ , por la ecuación:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

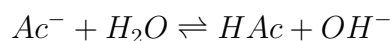
Se llama grado de hidrólisis,  $\alpha_h$  a la fracción de ión hidrolizado en el equilibrio. La constante de equilibrio puede escribirse (llamando  $c_s$  a la concentración de la sal):

$$K_h = \frac{c_s \alpha_h c_s \alpha_h}{c_s (1 - \alpha_h)} = \frac{c_s \alpha_h^2}{1 - \alpha_h}$$

c) sal de ácido débil y base fuerte (NaAc, p. ej.):



el  $Na^+$  no se hidroliza, pero sí el ión  $Ac^-$ , que "procede" del ácido acético (débil) y reacciona con el agua según la reacción:



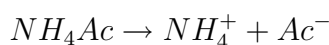
con lo que aumenta la concentración de hidroxilos (aumenta el pH). La constante de equilibrio de esta reacción es la constante de hidrólisis del  $Ac^-$ :

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{c_s \alpha_h^2}{1 - \alpha_h}$$

La constante de hidrólisis está relacionada en este caso con la constante de disociación del ácido acético,  $K_a$ , por la ecuación:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

d) sal de ácido débil y base débil ( $NH_4Ac$ , p. ej.):



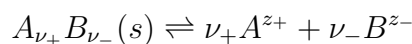
En este caso se hidrolizan los dos iones. El pH dependerá de cuál lo haga en mayor extensión ( de las respectivas constantes de hidrólisis ). Generalmente, el pH es próximo a 7. Puede calcularse por la ecuación:

$$pH = 1/2pK_w + 1/2(pK_a - pK_b)$$

### 3.11. Solubilidad y producto de solubilidad

Consideremos una disolución saturada de una sal poco soluble. Estamos seguros de que la disolución está saturada cuando, después de esperar un tiempo suficiente, queda sal sólida precipitada. Tenemos, pues, dos fases, una sólida (la sal) y otra líquida (la

disolución) en la que la concentración de sal es la solubilidad,  $s$ . Sea la sal  $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ . Tendremos el equilibrio:



la constante de equilibrio (que se llama en este caso producto de solubilidad) será:

$$K_{ps} = \frac{(a_{A^{z_+}})^{\nu_+}(a_{B^{z_-}})^{\nu_-}}{a_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}}} = (a_{A^{z_+}})^{\nu_+}(a_{B^{z_-}})^{\nu_-} = [A^{z_+}]^{\nu_+}[B^{z_-}]^{\nu_-}\gamma_{\pm}^{\nu} = (\nu_+s)^{\nu_+}(\nu_-s)^{\nu_-}\gamma_{\pm}^{\nu}$$

donde se ha tenido en cuenta que la actividad de la sal es la unidad. Si tomamos logaritmos e introducimos la ley límite de Debye-Hückel, tenemos:

$$\log K_{ps} = \log(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}) + \nu \log s - A\nu|z_+z_-|\sqrt{I}$$

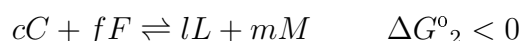
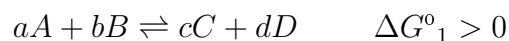
y reordenando,

$$\log s = \frac{1}{\nu}[\log K_{ps} - \log(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})] + A\nu|z_+z_-|\sqrt{I}$$

Esta ecuación nos da la dependencia de la solubilidad con la fuerza iónica (efecto salino). Como vemos, al aumentar la fuerza iónica, aumenta la solubilidad. Por otra parte, permite determinar experimentalmente el producto de solubilidad, midiendo la solubilidad de una sal para distintos valores de la fuerza iónica. La representación gráfica de  $\log s$  frente a  $\sqrt{I}$  debe dar una recta (al menos para valores bajos de  $I$ , donde se cumple la ley límite de Debye-Hückel). De la ordenada en el origen puede obtenerse  $K_{ps}$ .

### 3.12. Reacciones acopladas

En medios biológicos tienen lugar frecuentemente reacciones con valores positivos de  $\Delta G^0$ . El rendimiento de estas reacciones sería pequeño. Sin embargo, puede aumentarse dicho rendimiento acoplando la reacción con otra que tenga un valor de  $\Delta G^0$  negativo. El acoplamiento puede tener lugar de dos maneras. Una en la que uno de los productos de la primera reacción sea reactivo de la segunda. P. ej.:



La segunda reacción desplaza hacia la derecha el equilibrio de la primera.

Otra posibilidad es que las dos reacciones tengan lugar conjuntamente catalizadas por una enzima. Muchas reacciones bioquímicas tienen lugar acopladas con la reacción de hidrólisis de ATP (adenosin trifosfato). Por ejemplo, la primera etapa en el metabolismo de la glucosa es su transformación en glucosa-6-fosfato:

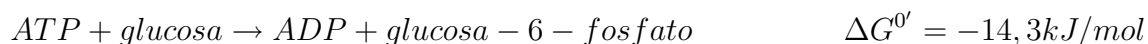




La reacción no tendría lugar en condiciones estándar y, en general, ocurriría en muy poca extensión. Sin embargo, puede acoplarse con la hidrólisis de ATP :



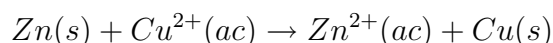
de forma que la reacción global:



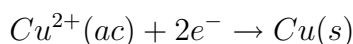
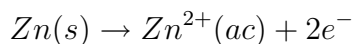
tiene un valor negativo de  $\Delta G^0$ . Esta reacción ilustra el papel del ATP como reserva de energía para los procesos metabólicos.

### 3.13. Equilibrio electroquímico

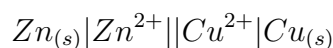
En muchas reacciones tiene lugar un intercambio de electrones entre las moléculas de los reactivos. Se llaman reacciones de oxidación-reducción (o, brevemente, redox). Supongamos que introducimos un trozo de Zn metálico en una disolución de sulfato de cobre. Se observa que el color azul de la disolución se va haciendo cada vez menos intenso y que sobre el Zn se deposita una capa rojiza de Cu. La reacción que tiene lugar es:



Esta reacción global se puede descomponer en dos semirreacciones:



La ganancia de electrones se conoce como reducción y su pérdida, oxidación. Así, en la reacción anterior, el Cu se reduce y el Zn se oxida. Una sustancia que se reduce (toma electrones) actúa como oxidante y una que se oxida (pierde electrones), como reductora. Una reacción de este tipo puede tener lugar en un dispositivo tal que los electrones intercambiados pasen a través de un conductor externo, es decir, una reacción química (redox) da lugar a una corriente eléctrica. El dispositivo se llama célula o pila galvánica (o, simplemente, una pila). El reductor y el oxidante se sitúan en recipientes distintos y en cada uno de ellos se coloca una pieza metálica (electrodo) que establece el contacto entre la disolución y el conductor externo. Generalmente se suele llamar electrodo (o también semipila) al conjunto del metal y la disolución en la que está sumergido. Para que circule la corriente, es necesario cerrar el circuito eléctrico, lo que normalmente se consigue conectando los dos recipientes por un tubo que contiene una disolución de un electrolito (normalmente KCl), que se conoce como un "puente salino". Permite el contacto eléctrico, pero evita que las dos disoluciones se mezclen. Una alternativa es conectar las dos disoluciones por un tabique poroso. Una pila en la que tiene lugar la oxidación de Cu por iones  $Zn^{2+}$  se conoce como pila Daniell. Las pilas se representan por un diagrama simbólico. Según las normas de la IUPAC, la pila Daniell debe escribirse:



La barra vertical | indica una separación de fases (sólida y líquida, en este caso). La doble barra || indica un puente salino. Por convenio, se sitúa a la izquierda la especie que se oxida y a la derecha, la que se reduce.

### 3.13.1. Termodinámica de la célula electroquímica

La reacción que tiene lugar en una célula electroquímica es una reacción redox. La variación de energía libre de Gibbs de la reacción, a T y P ctes. equivale al trabajo útil, consecuencia de la reacción, es decir, trabajo distinto del de expansión, en este caso, trabajo eléctrico:

$$\Delta G = -W_{util} = -W_{elect.}$$

Si el proceso en la célula supone la transferencia de n electrones entre los dos electrodos, el trabajo eléctrico es:

$$W_{elect.} = \text{carga} \cdot \text{diferencia de potencial}$$

Si tenemos en cuenta que la carga de 1 mol de electrones es un Faraday (F), 96487 C, se tiene:

$$W_{elect.} = nF\varepsilon$$

siendo  $\varepsilon$  la diferencia de potencial entre los dos electrodos, valor que se conoce como fuerza electromotriz de la pila (f.e.m.). De las ecuaciones anteriores se tiene:

$$\Delta G = -nF\varepsilon \quad (3.7)$$

Esta expresión es fundamental en la termodinámica de los procesos electroquímicos. El signo de  $\varepsilon$  determina la espontaneidad del proceso. La reacción ocurrirá espontáneamente si  $\varepsilon > 0$  ( $\Delta G < 0$ ). En el equilibrio,  $\varepsilon = 0$ . Puesto que la f.e.m. de la pila es la diferencia de potencial entre los dos electrodos, se puede escribir:

$$\varepsilon = E_D - E_I$$

donde, por convenio, se resta el potencial del electrodo de la derecha (aquel en el que tiene lugar la reducción, como se ha dicho) del de la izquierda.

### 3.13.2. Influencia de la composición en la f.e.m. Ecuación de Nernst

Teniendo en cuenta la ecuación 3.7 y la relación entre  $\Delta G$  y las concentraciones de reactivos y productos de una reacción:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \simeq \Delta G^0 + RT \ln \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

se obtiene:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G}{-nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \simeq -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b} \quad (3.8)$$

o bien:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \simeq \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[L]^l [M]^m}{[A]^a [B]^b} \quad (3.9)$$

donde  $\varepsilon^0$  es la f.e.m. normal de la célula, es decir, la f.e.m. cuando todas las especies que intervienen en la reacción están en sus correspondientes estados de referencia:

$$\varepsilon^0 = \frac{\Delta G^0}{-nF}$$

La ecuación 3.9 se conoce como ecuación de Nernst y permite calcular la f.e.m. de una pila a partir de las concentraciones de las especies químicas que intervienen en la reacción. Si recordamos la expresión  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  se tiene:

$$\ln K = \frac{nF\varepsilon^0}{RT}$$

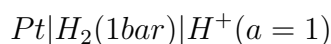
ecuación que permite obtener el valor de la constante de equilibrio si se conoce la f.e.m. normal.

### 3.13.3. Potenciales normales de electrodo

Una pila resulta de combinar dos electrodos. Su f.e.m. es la diferencia entre los potenciales de ambos, es decir, conociendo los potenciales de los distintos electrodos puede calcularse fácilmente la f.e.m. de cualquier pila. En las tablas de datos termodinámicos se encuentran tabulados los potenciales normales de electrodo.

El potencial normal o estándar de un electrodo es su potencial cuando todas las especies químicas que intervienen en la semirreacción que tiene lugar en él se encuentran en sus respectivos estados de referencia. Sólo pueden medirse diferencias de potencial y no potenciales de electrodo, por lo que, para asignar un valor a cada uno se asigna arbitrariamente el valor cero al potencial del electrodo normal de hidrógeno, formado por una disolución con actividad unidad de  $H^+$  sobre la que borbotea hidrógeno gas a una presión de 1 bar. Se construye con una lámina de platino recubierta con negro de platino (partículas coloidales de platino, depositadas por electrolisis), introducida en una disolución de un ácido en la que  $a_{H^+} = 1$  sobre la que se borbotea gas hidrógeno a la presión de 1 bar.

De forma esquemática:



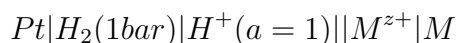
y el proceso en el electrodo será:



y el potencial:

$$E = E^0_{H^+/H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$$

Para determinar el potencial de un electrodo  $M^{z+}|M$ , puede construirse la célula galvánica:

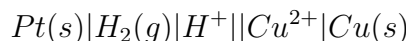


cuya f.e.m. será :

$$\varepsilon = E_{M^{z+}|M} - E_{H^+|H_2}$$

$$\varepsilon = E_{M^{z+}|M} = E^{\circ}_{M^{z+}|M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

Por ejemplo, la pila:



tiene una f.e.m. normal de 0,34 V, luego el potencial normal del electrodo de Cu es 0,34 V, puesto que:

$$\varepsilon^{\circ} = 0,34V = E^{\circ}(Cu^{2+}|Cu) - E^{\circ}(H^+|H_2) = E^{\circ}(Cu^{2+}|Cu)$$

Cuadro 3.2: Potenciales normales de electrodo

Electrodo	$E^{\circ}/V$
$F_2 F^-$	2,87
$Au^+ Au$	1,69
$Ce^{4+} Ce^{3+}$	1,61
$MnO_4^-, H^+ Mn^{2+}$	1,51
$Ag^+ Ag$	0,80
$Cu^{2+} Cu$	0,34
$AgCl Ag, Cl^-$	0,22
$H^+ H_2$	0
$Sn^{2+} Sn$	-0,14
$Zn^{2+} Zn$	-0,76
$Na^+ Na$	-2,71
$Li^+ Li$	-3,05

En la tabla 3.2 se recogen algunos potenciales normales de electrodo, ordenados de mayor a menor (serie electroquímica). Los primeros son los más oxidantes (recordemos, p. ej. que el fluor es un halógeno con una gran tendencia a captar un electrón y adquirir la configuración del gas noble siguiente) y los últimos, reductores (el Li es un metal alcalino, que cede fácilmente su electrón más externo).

### 3.13.4. Medida de la f.e.m. de una pila

La determinación de la f.e.m. de una pila puede hacerse, bien por medida directa o bien calculando su valor combinando los potenciales de electrodo.

Experimentalmente, la f.e.m. de una pila puede medirse por el método de oposición de Poggendorf, utilizando como aparato de medida un potenciómetro, cuyo esquema se representa en la fig 3.4 Se coloca la célula de f.e.m. desconocida ( $\varepsilon_x$ ) en oposición a

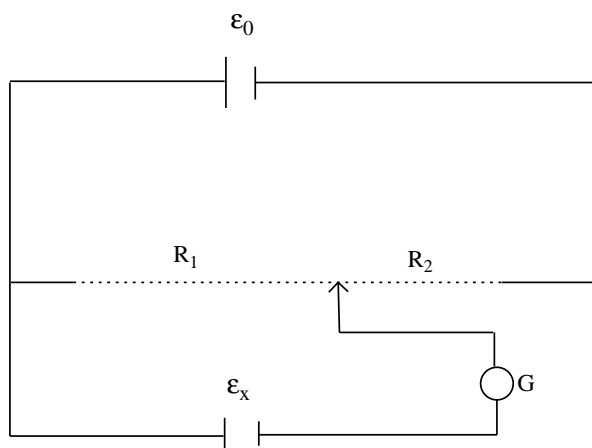
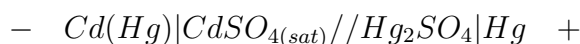


Figura 3.4: Esquema de un potenciómetro.

otra patrón, de f.e.m.  $\varepsilon_0$ . Se desplaza el cursor a través de la resistencia hasta que el galvanómetro (G) indique que no pasa corriente. En esas condiciones se cumple:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_0 \frac{R_1}{R_2}$$

Una de las células más utilizadas como patrón es la Weston:



cuya f.e.m. (en voltios) vale:

$$\varepsilon = 1,018410 - 4,93 \cdot 10^{-5}(T - 25) - 8,0 \cdot 10^{-7}(T - 25)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(T - 25)^3$$

donde T es la temperatura, en grados centígrados. Es interesante destacar que, por este método, se mide la f.e.m. en condiciones de reversibilidad, puesto que no pasa corriente a través de la célula. Puede también medirse la f.e.m. de una pila con un voltímetro electrónico diseñado de forma que la corriente extraída sea muy pequeña y, por tanto, no cambie significativamente la composición durante la medida.

### 3.13.5. Tipos de electrodos

Los distintos electrodos pueden agruparse en cinco tipos:

- Electrodos de primera especie

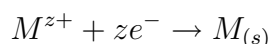
- Electrodo de segunda especie
- Electrodo de gases
- Electrodo redox
- Electrodo selectivos

**a) Electrodo de primera especie.**

Están formados por un metal introducido en una disolución que contiene sus iones (una de sus sales, p. ej.):



El proceso de reducción en este electrodo es:

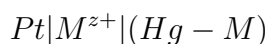


y el potencial de electrodo vendrá dado por:

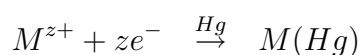
$$E = E^{\circ}(M^{z+}|M) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M_{(s)}]}{[M^{z+}]} = E^{\circ}(M^{z+}|M) + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

puesto que la actividad de  $M_{(s)}$  es igual a la unidad. Se encuentran, p. ej., en este grupo de electrodos  $Cu^{2+}/Cu$  o  $Zn^{2+}/Zn$ . Podemos decir que los electrodos de primera especie son sensibles a los iones del metal, puesto que su potencial viene determinado por la actividad de los iones en la disolución.

Un tipo especial de electrodos de primera especie lo constituyen los electrodos de amalgama. En ellos, el metal se encuentra disuelto en mercurio (amalgamado) y en contacto con una disolución que contiene sus iones. Esquemáticamente:



siendo el platino (Pt) el metal a través del que se establece el contacto eléctrico. El proceso de reducción se representa:



y el potencial de electrodo:

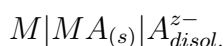
$$E = E^{\circ}(M^{z+}|M) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M(Hg)]}{[M^{z+}]}$$

En este caso, la actividad del metal en la amalgama es, en general, distinto de la unidad.

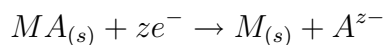
Los electrodos de amalgama tienen interés en el caso de metales que sean muy reductores y, por tanto, sean capaces de desplazar al  $H^{+}$  de las disoluciones acuosas; es el caso de metales alcalinos y alcalinotérreos.

**b) electrodos de segunda especie.**

Físicamente se componen de un metal (sólido o líquido) recubierto de una capa de un óxido o una sal del metal que sea poco soluble, sumergido en una disolución que contenga el anión de la sal. Esquemáticamente:



El proceso que tiene lugar en el electrodo es:

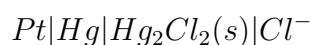


y el potencial de electrodo vendrá dado por:

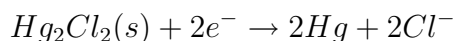
$$E = E^{\circ}(M|MA|A^{z-}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M_{(s)}][A^{z-}]}{[MA_{(s)}]}$$

$$E = E^{\circ}(M|MA|A^{z-}) - \frac{RT}{zF} \ln[A^{z-}]$$

Un importante electrodo de este tipo es el de calomelanos (nombre tradicional del cloruro mercurioso):



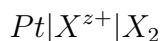
cuya semirreacción redox es:



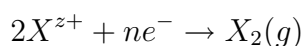
Este electrodo es muy estable y se utiliza frecuentemente como electrodo de referencia en lugar del de hidrógeno, difícil de manejar. Su potencial normal es 0,2681 V. Generalmente, la disolución es KCl 1M o saturada.

### c) Electrodo de gases.

Están formados por un metal inerte (generalmente platino) inmerso en una disolución que contiene los iones de un gas que borbotea en esa disolución. Su representación es:



y el proceso en el electrodo:



Su potencial es:

$$E = E^{\circ}(X^{z+}, X_2) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{X_2}}{[X^{z+}]^2}$$

A este tipo de electrodos pertenece el de hidrógeno.

### d) Electrodo redox.

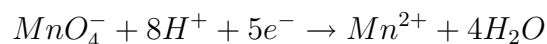
Si bien en todos los electrodos tiene lugar un proceso redox, se llaman electrodos redox a los constituídos por un metal inerte sumergido en una disolución en la que existe una especie química en dos estados de oxidación diferentes. Por ejemplo:



El potencial de este electrodo es:

$$E = E^{\circ}(Fe^{3+}, Fe^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

En muchos casos, el potencial de un electrodo de este tipo es función del pH de la disolución. P. ej., para el electrodo  $MnO_4^-$ ,  $Mn^{2+}$ , cuya semirreacción redox es:



El potencial es:

$$E = E^\circ(MnO_4^-, Mn^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

o bien:

$$E = E^\circ(MnO_4^-, Mn^{2+}) - 2,3 \frac{8RT}{5F} pH - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$$

**e) Electrodo selectivo.**

Los electrodos selectivos contienen una membrana de tal naturaleza que la diferencia de potencial entre ella y la disolución con la que está en contacto viene determinada por la concentración de un ión particular. El más antiguo y, con diferencia, el más utilizado es el electrodo de vidrio con el que puede medirse el pH de una disolución.



# Capítulo 4

## Cinética Química

La cinética química estudia la velocidad de las reacciones químicas y los factores que influyen en ella. Las reacciones químicas son muy diferentes desde el punto de vista de sus velocidades. El tiempo que tarda en producirse una reacción varía entre femtosegundos ( $1\text{fs} \equiv 10^{-15}\text{s}$ ) y centenares de años. Hasta ahora hemos estudiado características de las reacciones químicas utilizando la metodología termodinámica. La información que proporciona la cinética es diferente de la que proporciona la termodinámica. Por ejemplo, supongamos la reacción:

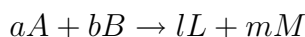


el valor negativo y elevado en valor absoluto de  $\Delta G^0$  indica que el equilibrio está muy desplazado a la derecha, es decir, que una vez alcanzado el equilibrio, el reactivo limitante prácticamente ha desaparecido. Sin embargo, la experiencia indica que si mezclamos hidrógeno y oxígeno en condiciones habituales de laboratorio, al cabo de años es imposible detectar ningún vestigio de agua. La reacción es espontánea (en términos termodinámicos), pero muy lenta (en términos cinéticos).

### 4.1. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción es la propiedad clave en cinética química. Debe representar cómo varía la composición del sistema con el tiempo.

Para una reacción:



la velocidad de reacción se define como:

$$v \equiv -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{l} \frac{d[L]}{dt} = \frac{1}{m} \frac{d[M]}{dt}$$

donde [A], [B], [L] y [M] son las concentraciones de reactivos y productos. El signo - delante de las expresiones correspondientes a los reactivos hace que la velocidad resulte positiva y el dividir por los coeficientes estequiométricos, a, b, l y m hace que

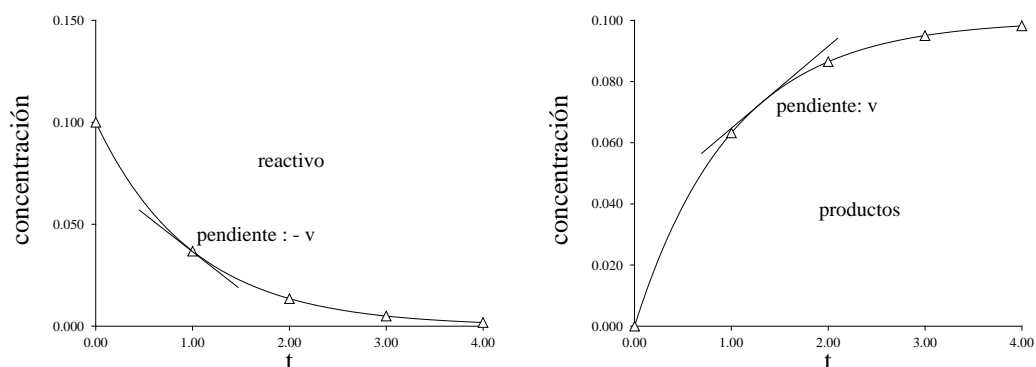


Figura 4.1: Variación de la concentración de un reactivo y un producto y forma de obtener la velocidad de reacción

la velocidad sea la misma con independencia de que consideremos cualquier reactivo o producto. Las unidades de la velocidad son concentración/tiempo, p. ej.  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La velocidad de reacción depende de varios factores:

- Concentraciones de reactivos y productos.
- Temperatura y presión (esta última especialmente en reacciones en fase gaseosa).
- Fuerza iónica ( en reacciones en disolución).
- Presencia de catalizadores o inhibidores.

## 4.2. Determinación experimental de la velocidad de reacción

En cualquier experimento cinético debe medirse la evolución de la concentración de alguno de los reactivos o productos con el tiempo. Puesto que las concentraciones están relacionadas de acuerdo con la estequiometría de la reacción, basta medir una de ellas. Lógicamente, en cada caso se elige la que resulte más sencilla. Dado que la velocidad de reacción depende ( y generalmente mucho) de la temperatura, las medidas cinéticas se realizan generalmente en termostatos ( a temperatura constante). Para la determinación de la concentración a distintos tiempos se utilizan dos tipos de métodos:

**a) Métodos químicos:** Se realizan análisis químicos, para lo cual es necesario tomar una muestra de la mezcla de reacción cada cierto tiempo; es decir, son métodos discontinuos.

**b) Métodos físicos:** Se mide una propiedad física que sea función de la concentración (presión, conductividad eléctrica, absorbancia, intensidad de fluorescencia, etc.). Son, generalmente, métodos continuos ( se mide directamente en la vasija de reacción, no hace falta tomar muestras) y más precisos que los anteriores.

La metodología a utilizar está, lógicamente, condicionada por la velocidad de la reacción. Para reacciones muy rápidas deben utilizarse métodos especiales, de mezclado

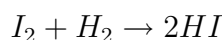
rápido de los reactivos (stopped flow, p. ej.) u otros que no requieren la mezcla de reactivos en el momento de empezar a seguir la reacción ( fotólisis de destello, T-jump, etc.).

### 4.3. Ecuación de velocidad

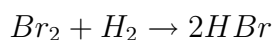
La ecuación de velocidad relaciona ésta con los factores de los que depende. Frecuentemente la ecuación es del tipo:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma \dots$$

donde  $k$  es la constante de velocidad (o coeficiente de velocidad) que depende de la temperatura, presión, fuerza iónica... y  $\alpha, \beta, \gamma, etc.$  son generalmente números enteros y positivos, aunque pueden ser fraccionarios y negativos. Su suma constituye el *orden de reacción* y cada uno de ellos, el orden parcial ( $\alpha$  es el orden con respecto a A, etc.). Por ejemplo, para la reacción en fase gaseosa:



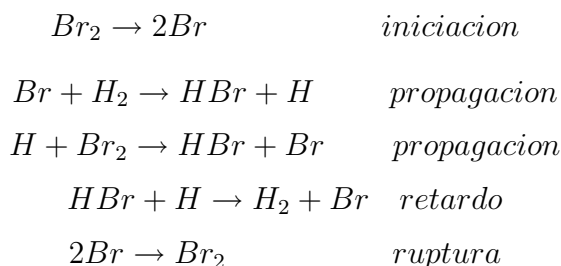
la ecuación de velocidad es:  $v = [I_2][H_2]$ , es decir, se trata de una reacción de orden 2, orden 1 con respecto al  $I_2$  y 1 respecto al  $H_2$ . La ecuación de velocidad de la reacción:



es :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}}$$

En este caso no tiene sentido hablar de orden de reacción. El ejemplo pretende poner de manifiesto que la ecuación de velocidad y el orden de reacción deben determinarse experimentalmente. Dos reacciones análogas (un halógeno + hidrógeno, en fase gaseosa, para dar el haluro de hidrógeno correspondiente) tienen ecuaciones de velocidad muy diferentes. Una ecuación de velocidad complicada indica que la reacción tiene lugar en varias etapas. No obstante, una ecuación de velocidad sencilla no implica que la reacción tenga lugar en una sola etapa (la reacción de iodo con hidrógeno no tiene lugar en una sola etapa). La reacción anterior, p. ej., tiene lugar en varias etapas:



Este conjunto de ecuaciones constituye el mecanismo de la reacción global. Cada etapa es una reacción elemental (ocurre tal y como está escrita, sin otras etapas intermedias).

En una etapa elemental se llama *molecularidad* al número de moléculas de reactivos; así, la primera etapa del mecanismo anterior es unimolecular, la segunda, bimolecular, etc. En una reacción elemental el orden de reacción coincide con la molecularidad, es decir, la velocidad de la primera etapa es  $k_1[Br_2]$ , la de la segunda,  $k_2[Br][H_2]$ , etc. Uno de los objetivos fundamentales de la cinética química es la obtención de la ecuación de velocidad de la reacción a partir de los datos experimentales concentración/tiempo. Eso se puede hacer con dos metodologías diferentes: métodos de integración y métodos diferenciales. Los primeros ajustan los datos a las ecuaciones de velocidad en sus formas integradas (es decir, ecuaciones que relacionan concentración y tiempo) mientras que los segundos utilizan las ecuaciones de velocidad en su forma diferencial (velocidad/concentración), lo que supone la necesidad de obtener valores de velocidad, generalmente por un procedimiento gráfico.

Vamos a obtener en primer lugar las ecuaciones de velocidad en sus formas integradas (es decir las ecuaciones que indican cómo varía la concentración con el tiempo) para las reacciones más sencillas:

#### Reacciones de orden cero:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (4.1)$$

integrando entre el instante inicial,  $t=0$  y un tiempo cualquiera,  $t$ :

$$\begin{aligned} d[A] &= -kdt \\ \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] &= -k \int_0^t dt \\ [A] &= [A]_0 - kt \end{aligned} \quad (4.2)$$

Es claro que una representación gráfica de  $[A]$  vs  $t$  debe dar una línea recta de pendiente  $-k$  (figura 4.2, a). Un parámetro importante en cinética es el tiempo de semirreacción,  $t_{1/2}$ , tiempo al cabo del cual la concentración de un reactivo se reduce a la mitad, es decir:

$$[A]_0 \xrightarrow{t_{1/2}} [A]_0/2$$

Sustituyendo en la ecuación 4.2:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (4.3)$$

#### Reacciones de orden uno:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.4)$$

integrando:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

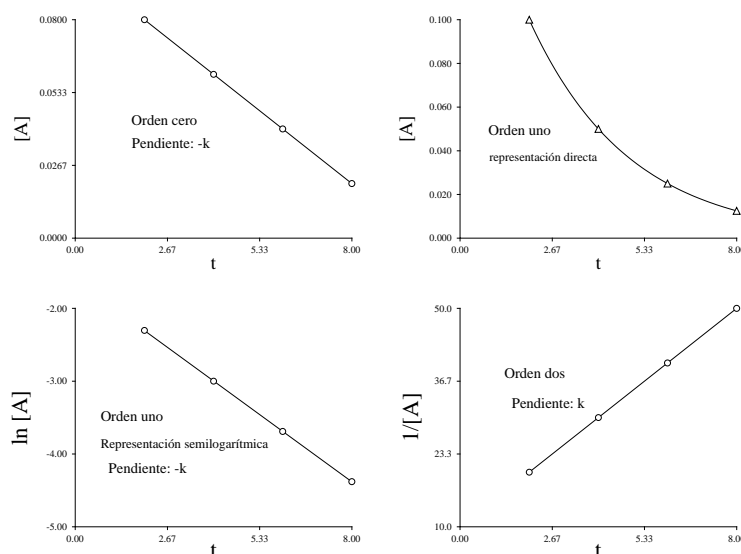


Figura 4.2: Variación de la concentración de reactivo con el tiempo para distintos órdenes

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (4.5)$$

El tiempo de semirreacción será, en este caso:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (4.6)$$

Como puede verse, el tiempo de semirreacción es independiente de la concentración de partida, algo que sólo ocurre en las reacciones de orden 1.

#### Reacciones de orden dos:

En el caso de reacciones de orden 2 hay dos situaciones diferentes; orden 2 con respecto a una sustancia u orden 1 con respecto a dos sustancias diferentes. Consideremos, en primer lugar, el primer caso:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (4.7)$$

integrando:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

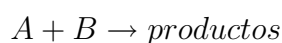
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (4.8)$$

En este tipo de ecuaciones existe, pues, una relación lineal entre el inverso de la concentración y el tiempo. La pendiente de la recta correspondiente es la constante de velocidad (ver fig. 4.2). A partir de la ec. 4.8, se comprueba fácilmente que  $t_{1/2} = 1/(k[A]_0)$ . En el segundo caso, la ecuación de velocidad es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (4.9)$$

Supongamos que la reacción es del tipo:



es decir, con estequiometría 1:1. Notese que, si se parte de concentraciones iguales de los dos reactivos, la ecuación se reduce a la del caso anterior. En general se puede utilizar una sola variable para expresar las concentraciones de los dos reactivos. Si llamamos  $x$  a la concentración que ha reaccionado al cabo de un tiempo  $t$  (de  $A$  o de  $B$ ), las concentraciones al cabo de ese tiempo serán:  $[A]_0 - x$  y  $[B]_0 - x$ . La ecuación de velocidad puede, pues, escribirse:

$$-\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

Separando variables:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt$$

La integración de esta ecuación da:

$$\ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = ([A]_0 - [B]_0)kt \quad (4.10)$$

### Reacciones de orden $n$ ( $n \neq 1$ ):

Para la ecuación cinética:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

la integración da lugar a :

$$[A]^{(1-n)} - [A]_0^{(1-n)} = (n-1)kt$$

y sustituyendo  $[A]$  por  $[A]_0/2$  resulta un tiempo de semireacción:

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k[A]_0^{(n-1)}}$$

### 4.3.1. Métodos de integración

Para obtener la ecuación de velocidad por métodos de integración puede tratarse de comprobar si los datos experimentales concentración/tiempo están de acuerdo con las ecuaciones de velocidad integradas, así, si al representar gráficamente  $\ln [A]$  vs  $t$  se obtiene una recta, la reacción es de orden uno y la pendiente  $-k$ , etc.

Otra posibilidad es utilizar los tiempos de semirreacción. Si son independientes de  $[A]_0$  la reacción es de orden 1. En caso contrario, si la ecuación de velocidad es del tipo  $v = k[A]^n$ , la representación gráfica de  $\ln t_{1/2}$  vs  $\ln [A]_0$  debe dar una recta, de acuerdo con la ec. 4.3. La pendiente será  $1-n$  y la ordenada en el origen  $\ln \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k}$

### 4.3.2. Métodos diferenciales

Los métodos diferenciales utilizan las ecuaciones de velocidad en su forma diferencial, p. ej:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (4.11)$$

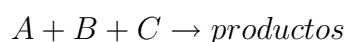
La ecuación de velocidad relaciona velocidad con concentración. Las velocidades de reacción a distintas concentraciones pueden obtenerse gráficamente a partir de los datos experimentales concentración-tiempo (fig 4.1). Puede trabajarse de dos formas diferentes: a) obtener velocidades a distintas concentraciones en distintos puntos de la misma curva o b) obtener la velocidad en el instante inicial de la reacción (tiempo cero), para lo cual se necesitan, naturalmente, varias curvas cinéticas con distintas concentraciones iniciales. Este último procedimiento (velocidades iniciales), que se utiliza habitualmente en catálisis enzimática, tiene la ventaja de que en el instante inicial se puede conocer exactamente la composición de la mezcla de reacción. En los dos casos, si la ecuación es del tipo 4.11 se cumple:

$$\ln v = \ln k + n \ln [A]$$

por lo que una representación gráfica de  $\ln v$  frente a  $\ln [A]$  debe dar una línea recta de pendiente  $n$  y ordenada en el origen  $\ln k$  (fig. 4.3).

### 4.3.3. Método de aislamiento

Generalmente la velocidad de una reacción depende de más de una concentración. Una forma de simplificar la ecuación consiste en mezclar los reactivos poniendo un gran exceso de todos menos uno. En estas condiciones, las concentraciones de los reactivos en exceso se mantienen prácticamente constantes y la velocidad depende aproximadamente sólo de la concentración del otro. Supongamos, p. ej. la reacción:



si la ecuación de velocidad es:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

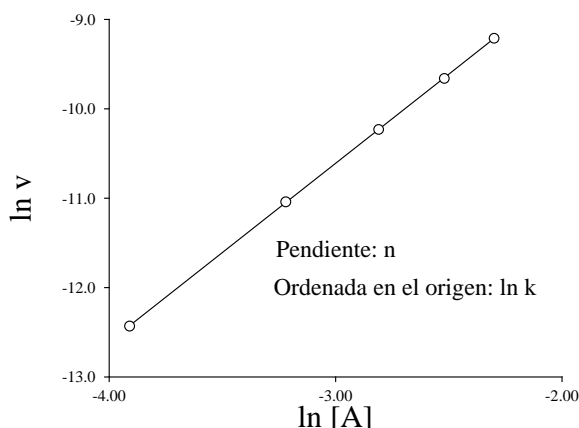


Figura 4.3: gráfica para obtener el orden y la constante de velocidad por un método diferencial

trabajando con gran exceso de B y C, la ecuación de velocidad se reduce a:

$$v \simeq k_1[A]^\alpha \quad \text{donde} \quad k_1 = [B]_0^\beta [C]_0^\gamma$$

de esta manera, puede obtenerse el orden con respecto a A ( $\alpha$ ) por un procedimiento diferencial o de integración. Repitiendo la medidas con exceso de A y C con respecto a B puede obtenerse  $\beta$ , etc. El procedimiento se conoce como método de aislamiento.

#### 4.4. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Experimentalmente se comprueba que, en la mayor parte de las reacciones, la velocidad aumenta al aumentar la temperatura. Una orientación sobre la magnitud de este efecto es que para muchas reacciones en disolución, a una temperatura normal, la velocidad de reacción se duplica aproximadamente por cada 10 grados de aumento de temperatura. A partir de resultados experimentales, Arrhenius encontró que para la mayoría de las reacciones la constante de velocidad varía exponencialmente con la temperatura, según la ecuación:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.12)$$

donde A y  $E_a$  son características de cada reacción, llamadas, respectivamente, factor preexponencial o factor de frecuencia y energía de activación. La ecuación de Arrhenius se puede linealizar tomando logaritmos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Es decir, si se representa gráficamente  $\ln k$  frente a  $1/T$  (representación de Arrhenius) debe obtenerse una línea recta de pendiente  $-E_a/R$  y de ordenada en el origen  $\ln A$ , como puede verse en la figura(4.4).



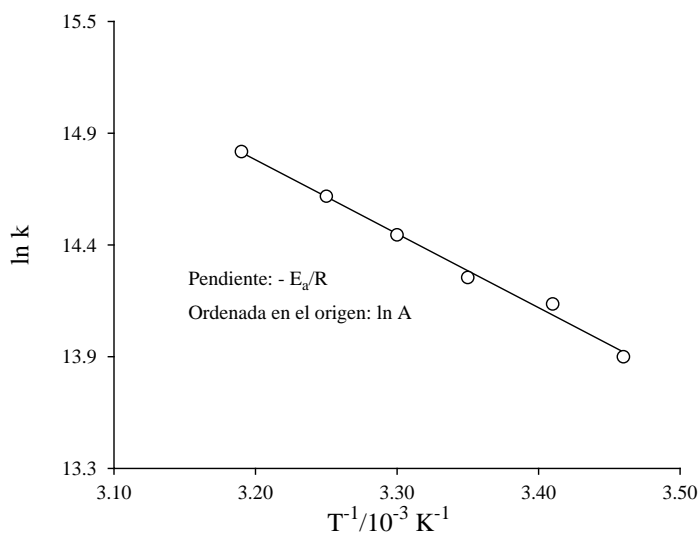


Figura 4.4: Representación de Arrhenius

Si esta ecuación se aplica a dos temperaturas, resulta:

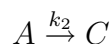
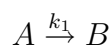
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.13)$$

## 4.5. Cinética de reacciones complejas

Generalmente, las reacciones químicas no ocurren simplemente como una transformación directa de reactivos en productos. A veces los mismos reactivos dan lugar, por reacciones diferentes a distintos productos (reacciones paralelas), en otros casos, la reacción tiene lugar en varias etapas (reacciones consecutivas o en serie) y, en general, las reacciones son reversibles. Estudiaremos la cinética más sencilla de cada uno.

### 4.5.1. Reacciones paralelas

Un ejemplo es la nitración de ácido benzoico por ácido nítrico para dar un derivado nitrado. En realidad se obtiene una mezcla de tres productos diferentes (derivados nitrados en orto, meta y para) por tres reacciones diferentes, con constantes de velocidad diferentes. Supongamos un reactivo, A que puede dar lugar, por dos reacciones distintas, a dos productos, B y C, con las dos reacciones de orden uno y constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$ , respectivamente.



La ecuación de velocidad, referida al reactivo A, es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = k[A] \quad (4.14)$$

siendo  $k = k_2 + k_1$ ; la integración de esta ecuación da lugar a:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

la ecuación de velocidad para el producto B es:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-kt}$$

integrando:

$$\int_{[B]_0}^{[B]} d[B] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-kt} dt$$

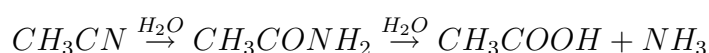
$$[B] = [B]_0 + \frac{k_1[A]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (4.15)$$

análogamente, para la especie C:

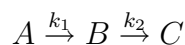
$$[C] = [C]_0 + \frac{k_2[A]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (4.16)$$

#### 4.5.2. Reacciones consecutivas o en serie

Frecuentemente una reacción no ocurre directamente entre reactivos y productos, sino en varias etapas. P. ej., el etanol puede oxidarse a ácido acético, pasando por acetaldehído, o el acetonitrilo se hidroliza para dar ácido acético con acetamida como especie intermedia:



Consideremos aquí también el caso más simple, de una reacción que tiene lugar en dos etapas, ambas de primer orden y con constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$ .



Las ecuaciones de velocidad, para las tres especies, son:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (4.17)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (4.18)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (4.19)$$

La integración de la ecuación de velocidad relativa a la especie A da lugar a:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

La integración de la ecuación de velocidad correspondiente a la especie B es un poco más complicada:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

No es posible separar variables directamente. Es necesario multiplicar los dos miembros de la ecuación por  $e^{k_2 t}$ , con lo cual:

$$\frac{d[B]}{dt} e^{k_2 t} = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} - k_2[B] e^{k_2 t}$$

$$\frac{d([B] e^{k_2 t})}{dt} = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

que integrando, suponiendo que  $[B]_0 = 0$ , da lugar a:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.20)$$

Para obtener la ecuación correspondiente a la variación de  $[C]$  con el tiempo, puede tenerse en cuenta que en cualquier momento de la reacción debe cumplirse que  $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ , de modo que resulta:

$$[C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (4.21)$$

### 4.5.3. Aproximación del estado estacionario

En las reacciones consecutivas frecuentemente las especies intermedias ( B en el apartado anterior) son muy reactivas, es decir se cumple que  $k_2 \gg k_1$ . En este caso, es claro que la concentración de esas especies va a ser siempre pequeña y, salvo en los momentos iniciales de la reacción, su concentración se va a mantener prácticamente constante (al reaccionar casi a la misma velocidad con que se forma, ver fig. 4.5). Por tanto, la derivada de su concentración con respecto al tiempo será prácticamente cero. En esto consiste la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[B]}{dt} \simeq 0$$

La aproximación del estado estacionario es muy útil, como veremos, para obtener teóricamente la ecuación de velocidad de una reacción.

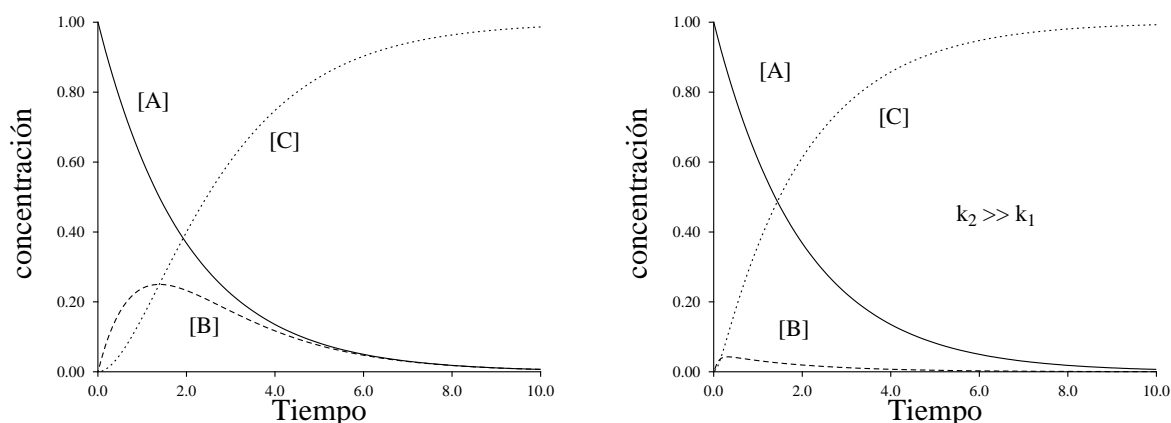
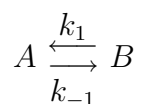


Figura 4.5: Variación de las concentraciones con el tiempo en reacciones consecutivas. En la segunda gráfica,  $k_2 \gg k_1$ .

#### 4.5.4. Reacciones reversibles

Consideremos, como en los apartados anteriores, el caso más sencillo, correspondiente a reacciones reversibles en las que tanto la reacción directa como la inversa son de primer orden, con constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_{-1}$ , respectivamente:



Si llamamos  $[A]_0$  a la concentración inicial de A, suponemos que la concentración inicial de B es cero y llamamos  $x$  a la concentración de B en un tiempo cualquiera,  $t$ , tenemos:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}x \quad (4.22)$$

Es interesante destacar que a medida que avanza la reacción, la velocidad de la reacción directa disminuye, mientras que la de la inversa aumenta. Llega un momento en el que ambas se hacen iguales, en cuyo caso, se ha alcanzado el equilibrio y las concentraciones de A y B serán, respectivamente,  $[A]_0 - x_e$  y  $x_e$ .

$$k_1([A]_0 - x_e) = k_{-1}x_e$$

$$\frac{x_e}{[A]_0 - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Donde  $K$  es la constante de equilibrio, en términos de concentraciones. Debe notarse que en el equilibrio no se ha terminado la reacción. Ocurren dos reacciones en sentidos

contrarios y a la misma velocidad: el equilibrio químico no es estático sino dinámico. Sustituyendo el valor de  $k_1$ , despejado de 4.5.4, en la ecuación 4.22, se tiene:

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A]_0 - k_1x - \frac{k_1[A]_0}{x_e}x + k_1x$$

De donde:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1[A]_0}{x_e}(x_e - x)$$

Separando variables e integrando:

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{k_1[A]_0}{x_e} \int_0^t dt$$

y, finalmente:

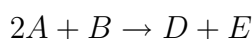
$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1[A]_0}{x_e} t \quad (4.23)$$

## 4.6. Mecanismo de reacción

Un objetivo importante en cinética es la obtención del mecanismo de una reacción, es decir, establecer las etapas elementales que constituyen la reacción global. El procedimiento consta de varios pasos:

- 1.- Obtener experimentalmente la ecuación de velocidad.
- 2.- Proponer un mecanismo.
- 3.- Obtener teóricamente la ecuación de velocidad, a partir del mecanismo propuesto y comprobar si está de acuerdo con la experimental.
- 4.- Tratar de detectar las especies intermedias propuestas en el mecanismo.

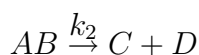
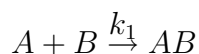
Consideremos, p. ej. la reacción:



Se ha estudiado la velocidad de reacción en el laboratorio (paso 1) y se ha obtenido:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Un mecanismo de reacción puede ser (paso 2):



En el mecanismo se ha propuesto la existencia de dos especies intermedias, AB y C. Vamos a obtener, a partir de este mecanismo, la ecuación de velocidad teóricamente

(paso 3):

La velocidad de reacción de A será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_3[C][A] \quad (4.24)$$

Para eliminar la concentración de C de la ecuación de velocidad, podemos utilizar la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[AB] - k_3[A][C] \simeq 0$$

La ecuación queda en función de la concentración de AB, a la que podemos también aplicar la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB] \simeq 0$$

De estas dos ecuaciones resulta:

$$k_3[A][C] = k_1[A][B]$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad (4.24):

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k_1[A][B] \quad (4.25)$$

La ecuación obtenida concuerda con la experimental, lo que es condición necesaria (aunque no suficiente) para poder aceptar el mecanismo propuesto. Un apoyo importante sería detectar, por alguna técnica analítica, la presencia, en el transcurso de la reacción, de las especies intermedias propuestas, C y AB (paso 4).

## 4.7. Cinética molecular

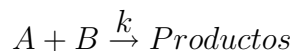
Las teorías de cinética molecular pretenden explicar el comportamiento cinético de las reacciones a partir de las propiedades de las moléculas reaccionantes. Vamos a considerar únicamente los aspectos básicos de dos de ellas:

### 4.7.1. Teoría de colisiones

La teoría de colisiones de esferas rígidas es la más sencilla e intuitiva. Se basa en tres hipótesis:

- La reacción es consecuencia de colisiones entre las moléculas de reactivos.
- Para que una colisión sea reactiva, es necesario que tenga lugar con una energía mayor que una determinada,  $E_m$ .
- Las moléculas deben chocar en la dirección adecuada.

Supongamos una reacción bimolecular en fase gaseosa:



En una mezcla gaseosa de A y B, con concentraciones (en número de moléculas por unidad de volumen)  $n_A$  y  $n_B$ , respectivamente, la teoría cinético-molecular de los gases permite calcular la frecuencia de colisiones (número de choques entre una molécula de A y otra de B por unidad de volumen, en la unidad de tiempo,  $z_{AB}$ ). Su valor es:

$$z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ),  $\sigma_{AB}$  el diámetro de colisión, semisuma de los diámetros de las dos moléculas,  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ :

$$\sigma_{AB} \equiv \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

y  $\mu$  la masa reducida de las dos moléculas, definida como:

$$\mu \equiv \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Si todas las colisiones diesen lugar a productos, la frecuencia de colisiones sería igual a la velocidad de reacción y, por tanto, la constante de velocidad sería:

$$k = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}}$$

Los resultados obtenidos con esta ecuación están en total desacuerdo con los datos experimentales. Una ecuación más correcta se obtiene si se multiplica la frecuencia de colisiones por la fracción de éstas que tienen lugar con una energía superior a un valor determinado,  $E_m$  (energía cinética correspondiente a la velocidad relativa con que chocan las dos moléculas) y que puede calcularse con la mecánica estadística. Así, la constante de velocidad queda:

$$k = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} e^{-\frac{E_m}{RT}}$$

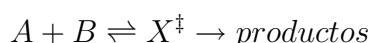
Ecuación más próxima a la de Arrhenius (4.12). Todavía los resultados experimentales difieren considerablemente de los teóricos, especialmente para moléculas de reactivos asimétricas. Se introduce un nuevo factor de corrección que hace coincidir el valor teórico con el experimental, factor estérico, P, y que representa la fracción de colisiones que tienen la orientación adecuada para que se produzca la reacción. Introduciendo este factor, la ecuación queda finalmente:

$$k = P \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} e^{-\frac{E_m}{RT}}$$

La teoría de colisiones es muy simplificada ( las moléculas no son esféricas ni rígidas, tienen energías de rotación y vibración, además de cinética de traslación, etc.), no permite calcular  $E_m$  ni el factor estérico, pero es interesante desde un punto de vista cualitativo.

### 4.7.2. Teoría del estado de transición

La teoría del estado de transición (o del complejo activado o de velocidades absolutas) supone que en el transcurso de la reacción los reactivos pasan por un estado intermedio entre estos y los productos, una 'supermolécula', en la que todos los átomos están interaccionando entre sí, denominada complejo activado o estado de transición ( $X^\ddagger$ ). Es una entidad muy inestable, con una energía superior, tanto a la de los reactivos como a la de los productos y que, por supuesto, no puede aislarse. La reacción  $A + B \rightarrow \text{productos}$ , puede escribirse:



El tratamiento de esta teoría es complicado y no lo vamos a desarrollar aquí. Se obtiene una expresión que relaciona la constante de velocidad con la constante de equilibrio entre reactivos y complejo activado ( $K^\ddagger = [X^\ddagger]/[A][B]$ ) (no la constante de equilibrio de la reacción; en realidad no es estrictamente una constante de equilibrio, al no ser el complejo activado una especie estable). La velocidad de reacción puede expresarse como:

$$v = \nu[X^\ddagger]$$

donde  $\nu$  es la frecuencia con que un complejo activado se transforma en productos. Por otra parte, de acuerdo con la expresión de la constante de equilibrio,  $[X^\ddagger] = K^\ddagger[A][B]$  y, puesto que la ecuación de velocidad es, por tratarse de una reacción elemental bimolecular,  $v = k[A][B]$ , queda  $k = \nu K^\ddagger$ . El factor de frecuencia,  $\nu$ , puede calcularse (no es un cálculo elemental), resultando ser  $\nu = k_B T/h$ . Con ello:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $h$ , la constante de Plank. Recordando las expresiones termodinámicas:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

y

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

donde  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  son, respectivamente, la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía normales de activación (paso de reactivos a complejo activado), podemos escribir:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Es de destacar que en estas últimas ecuaciones se relacionan parámetros cinéticos ( $k$ ) con otros termodinámicos ( $K^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ , etc.), lo que parece estar en contradicción con el planteamiento efectuado al comenzar la cinética. Sin embargo, debe observarse que los parámetros termodinámicos no se refieren a la reacción, sino al paso de reactivos a complejo activado. La velocidad de reacción depende de la barrera energética entre éstos y no de la diferencia de energía entre reactivos y productos. Los parámetros



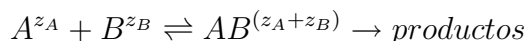
termodinámicos de activación pueden determinarse a partir de datos experimentales de constantes de velocidad a distintas temperaturas. La ecuación anterior puede escribirse:

$$\ln \left( \frac{k}{T} \right) = \ln \left( \frac{k_B T e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

Por tanto, una representación gráfica de  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$  daría una recta de cuya pendiente y ordenada en el origen puede obtenerse  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ .

### 4.7.3. Reacciones en disolución. Efecto de la fuerza iónica en la velocidad de reacción

En disolución frecuentemente intervienen iones en las reacciones químicas y las desviaciones con respecto al comportamiento ideal son grandes, con lo que deben tenerse en cuenta los coeficientes de actividad y, por tanto, la fuerza iónica, de la que dependen. Supongamos la reacción (de acuerdo con las ideas de la teoría del estado de transición):



donde  $z_A$  y  $z_B$  son las cargas de los reactivos, que pueden ser positivas o negativas. De acuerdo con la teoría del estado de transición, la constante de velocidad es (los coeficientes de actividad proceden del hecho de que en termodinámica, las constantes de equilibrio están en función de las actividades, mientras que en cinética, las velocidades de reacción están en función de concentraciones):

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} K^\ddagger$$

Si llamamos  $k_0$  a la constante de velocidad suponiendo comportamiento ideal ( $\gamma_i = 1, I = 0$ ):

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}$$

Tomando logaritmos e introduciendo la ley límite de Debye-Hückel:

$$\log k = \log k_0 - Az_A^2 \sqrt{I} - Az_B^2 \sqrt{I} + A(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}$$

desarrollando el cuadrado del binomio:

$$\log k = \log k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

Vemos, pues, que la constante de velocidad es función de la fuerza iónica. El logaritmo de  $k$  varía linealmente con  $\sqrt{I}$ , siendo la pendiente de la recta correspondiente positiva, negativa o cero, según los valores de  $z_A$  y  $z_B$ . Si al menos uno de los reactivos no tiene carga eléctrica,  $z_A z_B = 0$ , con lo que la constante de velocidad se hace independiente de la fuerza iónica. Si los dos son del mismo signo,  $z_A z_B > 0$  y la pendiente es positiva, es decir, la constante de velocidad aumenta al aumentar  $I$ . Ello se explica por el efecto de apantallamiento de los contraiones que hace que disminuya la repulsión entre las moléculas de reactivos y en consecuencia que aumente la velocidad de la reacción. Si los reactivos tienen cargas de signo contrario, el efecto de la fuerza iónica es, lógicamente, el contrario.

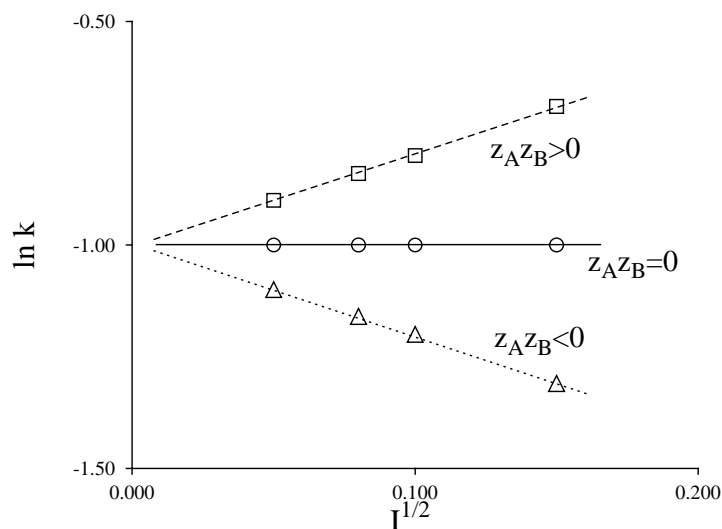


Figura 4.6: variación de la constante de velocidad con la fuerza iónica

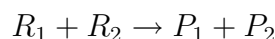
## 4.8. Catálisis

### 4.8.1. Aspectos generales

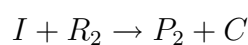
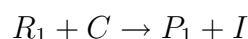
La catálisis estudia la velocidad y mecanismos de las reacciones químicas que tienen lugar en presencia de catalizadores. Estos son sustancias que aumentan la velocidad de la reacción, con una serie de características generales:

- Son muy efectivos: en general, una pequeña cantidad de catalizador produce un aumento grande en la velocidad de la reacción.
- Al final de la reacción, el catalizador se encuentra en el mismo estado que al principio (aunque a veces algún producto o impureza de los reactivos lo puede alterar).
- La estequiometría y los parámetros termodinámicos de la reacción ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $K$ , etc.) no se modifican por la presencia del catalizador.

En realidad, el catalizador hace que la reacción tenga lugar por un mecanismo diferente, con una menor energía de activación y, dada la dependencia exponencial de la constante de velocidad con respecto a ella ( ec. 4.12), el efecto del catalizador en la velocidad es generalmente muy grande. P. ej., podemos suponer la reacción:

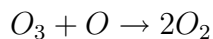


Un mecanismo típico, en presencia de un catalizador,  $C$ , puede ser:

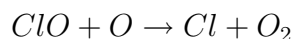
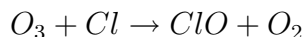


donde  $I$  es una especie intermedia (intermediato). Vemos cómo el catalizador es a la vez reactivo y producto de la reacción.

Una reacción con este mecanismo es una de las responsables de la destrucción de la capa de ozono, catalizada por átomos de Cl:



En presencia de Cl:



Un ejemplo de la magnitud del efecto de un catalizador sobre la velocidad de una reacción puede ser la descomposición de peróxido de hidrógeno, cuya energía de activación es 76 kJ/mol. Si actúa como catalizador el ión  $I^-$ , la energía de activación pasa a ser 57 kJ/mol, con lo que la relación entre la constante de velocidad de la reacción catalizada y no catalizada es  $k_{cat}/k_{no-cat} = 2,3 \cdot 10^3$ . Si el catalizador es la enzima catalasa, la energía de activación es 8 kJ/mol y la relación de constantes de velocidad,  $k_{cat}/k_{no-cat} = 10^{15}$ . Existen sustancias que disminuyen la velocidad de una reacción. Aunque a veces se llaman catalizadores negativos, es más correcto el nombre de inhibidores. Son sustancias que bloquean el catalizador o que reaccionan con alguna especie intermedia, impidiendo que continúe la reacción.

### Tipos de catálisis

La catálisis se puede clasificar en:

- 1.- Homogénea: reactivos, productos y catalizador se encuentran en la misma fase, líquida o gaseosa. La reacción de destrucción del ozono, catalizada por átomos de Cl, es un ejemplo de catálisis homogénea en fase gaseosa.
- 2.- Heterogénea : El sistema se encuentra en más de una fase. Lo más frecuente es un catalizador sólido con reactivos y productos en fase líquida o gaseosa. La primera etapa en este tipo de catálisis es la adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
- 3.- Microheterogénea: Es intermedia entre las dos anteriores. Formalmente es homogénea pero el catalizador es una macromolécula con unos "sitios" en su superficie donde se unen las moléculas de reactivo. La catálisis enzimática es de este tipo.

Desde otro punto de vista los catalizadores se pueden clasificar en:

- Generales: catalizan muchas reacciones, como, p. ej.,  $H^+$  y  $OH^-$ .
- Específicos: catalizan unas pocas reacciones o incluso, una sola. P. ej., las enzimas.

#### 4.8.2. Catálisis enzimática

Muchas de las reacciones que tienen lugar en los seres vivos están catalizadas por catalizadores biológicos llamados enzimas. Las enzimas son proteínas que en algún caso, para tener actividad catalítica, deben unirse a una molécula no proteica llamada cofactor. La catálisis enzimática es, como se ha dicho, microheterogénea. Las enzimas son catalizadores muy eficientes ( pueden llegar a multiplicar la velocidad de una reacción por  $10^{12}$ ) y muy específicos, hasta el punto de que una enzima cataliza generalmente una única reacción. Por ejemplo, la fumarasa cataliza la hidrólisis del ácido fumárico

(trans-butenodioico) pero no tiene ningún efecto sobre la velocidad de hidrólisis de su isómero cis (ácido maleico). Ello se explica si admitimos que la primera etapa en la reacción es la unión del reactivo (que en catálisis y, especialmente, en catálisis enzimática se llama sustrato) sobre la enzima, cuyos sitios de unión deben tener las características fisicoquímicas y geométricas adecuadas. Es intuitivo en este sentido el modelo llave-cerradura. Los nombres de las enzimas se forman añadiendo la terminación *asa* a un prefijo relativo a la reacción catalizada. Así, se ha visto que la fumarasa cataliza la hidrólisis del ácido fumárico, la acetilcolinesterasa la hidrólisis de la acetilcolina, etc. En catálisis enzimática, para el estudio de la velocidad de reacción, se utiliza casi siempre el método diferencial, puesto que las reacciones enzimáticas no tienen, en general un orden sencillo. Además es normal el método de velocidades iniciales, dado que en el instante inicial de la reacción se conoce la composición del sistema.

Cuando se estudia experimentalmente una reacción catalizada por una enzima, se observa lo siguiente:

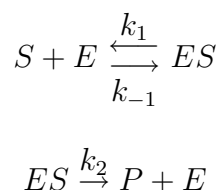
- 1.- La reacción es de orden uno con respecto a la enzima
- 2.- La velocidad de reacción aumenta al aumentar la concentración de sustrato pero a concentraciones bajas se comporta como de orden uno y a concentraciones altas como de orden cero (la velocidad deja de depender de la concentración de sustrato). No puede hablarse de orden de reacción para concentraciones intermedias
- 3.- La velocidad de reacción depende de la temperatura, del pH y de la fuerza iónica. El ajuste matemático de los resultados experimentales velocidad,  $v$ /concentración de sustrato,  $[S]$ , para una determinada concentración de enzima, da lugar en muchos casos a una función de tipo hiperbólico:

$$v = \frac{A[S]}{B + [S]} \quad (4.26)$$

Una enzima que da lugar a una ecuación de este tipo se denomina michaeliana (sigue el modelo de Michaelis-Menten, que veremos a continuación). Las enzimas que no tienen este comportamiento son no-michaelianas y no las estudiaremos aquí.

### 4.8.3. Modelo de Michaelis-Menten bajo la aproximación del estado estacionario

Una explicación de los hechos experimentales descritos en el apartado anterior se obtiene con el modelo propuesto en 1913 por Leonor Michaelis y Maud Menten. El modelo de Michaelis-Menten supone que la primera etapa de la reacción es la unión reversible del sustrato sobre un sitio específico en el enzima, para dar lugar a un complejo enzima-sustrato (ES). Este complejo puede también dar lugar, en una segunda etapa, al producto de la reacción (P), dejando libre la enzima:



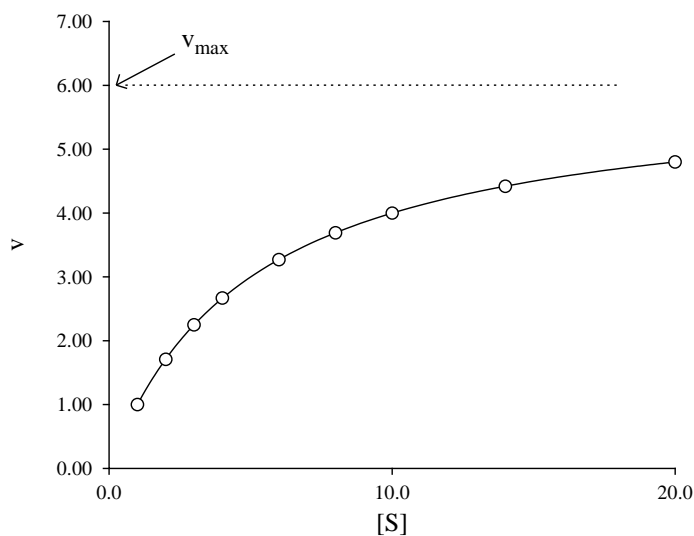


Figura 4.7: Representación directa

Para obtener, a partir de este mecanismo, la ecuación de velocidad, vamos a utilizar la aproximación del estado estacionario. La velocidad de reacción es:

$$v = k_2[ES] \quad (4.27)$$

La concentración del complejo enzima-sustrato,  $[ES]$ , puede suponerse constante, de acuerdo con dicha aproximación:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \simeq 0 \quad (4.28)$$

En relación con la concentración de enzima, el dato conocido es su concentración total,  $[E]_0$ , por lo que es conveniente expresar la velocidad en términos de esa concentración, teniendo en cuenta que:  $[E]_0 = [E] + [ES]$ , es decir, la concentración total de enzima debe ser igual, en cualquier instante de la reacción, a la concentración de enzima libre más la de enzima unido a sustrato. A partir de la ecuación 4.33 y teniendo en cuenta el balance de materia anterior se obtiene:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

Sustituyendo en la ecuación 4.32 y dividiendo numerador y denominador por  $k_1$ , queda:

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{(k_{-1}+k_2)}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

donde a la combinación de constantes de velocidad y, por tanto, constante a una temperatura dada,  $(k_{-1} + k_2)/k_1$  se le denomina constante de Michaelis,  $K_M$ .

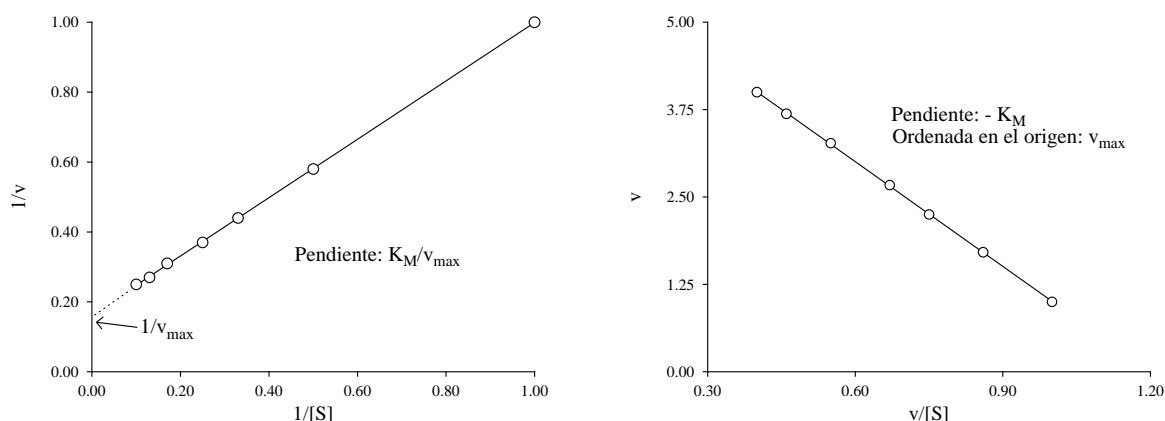


Figura 4.8: Representaciones de Lineweaver-Burk y de Eadie-Hofstee

Si en determinadas condiciones  $K_M \gg [S]$ ,  $\Rightarrow v \simeq \frac{k_2[E]_0}{K_M} [S]$ , es decir, la reacción se comporta como de orden 1 con respecto al sustrato. Por el contrario, si  $[S] \gg K_M$ ,  $\Rightarrow v \simeq k_2[E]_0 = v_{max}$ , la velocidad se hace independiente de la concentración de sustrato (se comporta como de orden cero). Esta velocidad, constante para una determinada concentración de enzima, se llama velocidad máxima,  $v_{max}$ . Así, la ecuación de Michaelis-Menten puede escribirse:

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad (4.29)$$

La constante de velocidad  $k_2$  se conoce como constante catalítica o número de recambio (turnover number, en inglés). Si recordamos que  $k_2 = v_{max}/[E]_0$ , vemos que esta constante representa el número de moléculas de sustrato que se transforman en producto por molécula de enzima en la unidad de tiempo, en condiciones de saturación (concentración de sustrato suficientemente alta). Por ejemplo, el número de recambio de la acetilcolinesterasa, a 37°C, es aproximadamente  $10^6 \text{ min}^{-1}$ . Eso quiere decir que cada molécula de enzima es capaz de catalizar la hidrólisis de un millón de moléculas de acetilcolina cada minuto, siempre que la concentración de ésta sea suficientemente alta.

Dado que en muchas ocasiones no se conoce con precisión la masa molecular de la enzima, se utiliza frecuentemente en catálisis enzimática el concepto de actividad específica, definida como la velocidad de la reacción en unas condiciones determinadas, por unidad de concentración de enzima:

$$A_{esp} = \frac{v}{[E]_0}$$

Unidades habituales son  $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{mg de enzima})$ .

### Linealización de la ecuación de Michaelis-Menten

En la figura (4.7) se han representado unos datos de catálisis enzimática. Se trata de una representación directa  $v$  vs  $[S]$ .

Se puede observar que de esta representación no es fácil obtener un valor preciso de la velocidad máxima ( en general, no es recomendable tratar de extrapolar una curva). Existen varias formas de linealizar la ecuación; las más habituales son la doble inversa (Lineweaver-Burk) y la de Eadie-Hofstee. La ecuación correspondiente a la primera se obtiene simplemente hallando el inverso de la ecuación de velocidad en la ecuación de Michaelis-Menten:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}} \quad (4.30)$$

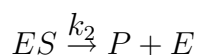
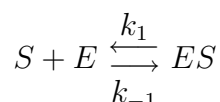
La representación de  $1/v$  frente a  $1/v_{max}$  debe dar lugar a una recta de pendiente  $K_M/v_{max}$  y de ordenada en el origen  $1/v_{max}$ . La ecuación de Eadie-Hofstee se obtiene fácilmente:

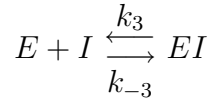
$$\begin{aligned} vK_M + v[S] &= v_{max}[S] \\ v &= v_{max} - K_M \frac{v}{[S]} \end{aligned} \quad (4.31)$$

En la figura 4.8 se encuentra un ejemplo de ambas representaciones ( obtenidas con los mismos datos que la gráfica 4.7). Puede observarse que en la representación de Eadie-Hofstee los puntos están espaciados de forma más regular que en la de Lineweaver-Burk, en la que tienden a concentrarse en la zona de valores de  $[S]$  altos. Ello hace que el tratamiento de Eadie-Hofstee sea más adecuado desde un punto de vista estadístico. Por supuesto, el tratamiento de los datos experimentales y la obtención de los parámetros correspondientes puede hacerse con cualquiera de los excelentes programas existentes de regresión no lineal.

#### 4.8.4. Cinética de la inhibición

Determinadas sustancias dan lugar a una disminución de la velocidad de las reacciones catalizadas por enzimas. Se llaman inhibidores. El estudio de los inhibidores ha sido fundamental a la hora de entender los mecanismos de acción en catálisis enzimática. Por otra parte, muchos fármacos actúan como inhibidores de determinadas enzimas y muchos inhibidores controlan diversos procesos metabólicos en las células. Discutiremos únicamente el caso más simple, en el que el inhibidor compite, de forma reversible, con el sustrato por los mismos sitios de unión en la enzima (inhibición competitiva). El mecanismo es:





Para obtener, a partir de este mecanismo, la ecuación de velocidad, podemos utilizar también la aproximación del estado estacionario. La velocidad de reacción es:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (4.32)$$

La concentración del complejo enzima-sustrato,  $[ES]$ , puede suponerse constante, de acuerdo con dicha aproximación:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \simeq 0 \quad (4.33)$$

En este caso, la concentración total de enzima es la libre más la unida a sustrato más la unida a inhibidor:  $[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$ . Si llamamos  $K_I$  a la constante de equilibrio correspondiente a la disociación del complejo enzima-inhibidor:

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

se tiene:

$$[EI] = [E] \frac{[I]}{K_I}$$

por tanto, la concentración total de enzima será:

$$[E]_0 = [E] \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [ES]$$

y

$$[E] = \frac{[E]_0 - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}}$$

de donde:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \frac{[E]_0[S]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} - k_1 \frac{[ES][S]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \simeq 0$$

y

$$[ES] = \frac{k_1 \frac{[E]_0[S]}{1 + \frac{[I]}{K_I}}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \frac{[S]}{1 + \frac{[I]}{K_I}}}$$

por tanto, la velocidad será:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]}$$



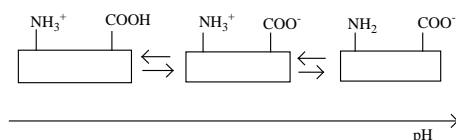


Figura 4.9: Esquema de diferentes estados de ionización de una proteína

Si la concentración de sustrato es muy alta, es decir, si  $[S] \gg K_M(1 + \frac{[I]}{K_I})$ , la velocidad se hace constante:  $v \simeq k_2[E]_0$ . Es decir, en el caso de inhibición competitiva la velocidad máxima es la misma que en ausencia de inhibidor. La ecuación de velocidad puede, pues, escribirse:

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_M(1 + \frac{[I]}{K_I}) + [S]}$$

Esta ecuación puede linealizarse de las mismas formas que la correspondiente a ausencia de inhibidor:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M(1 + \frac{[I]}{K_I})}{v_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}} \quad \text{doble inversa} \quad (4.34)$$

o bien:

$$v = v_{max} - K_M(1 + \frac{[I]}{K_I}) \frac{v}{[S]} \quad \text{Eadie - Hofstee} \quad (4.35)$$

Como se ve, tanto en la representación doble inversa como en la de Eadie-Hofstee, la ordenada en el origen debe ser la misma que la obtenida en ausencia de inhibidor, mientras que las pendientes difieren en un factor  $(1 + \frac{[I]}{K_I})$ .

Hay inhibidores que se unen a la enzima de forma irreversible. Por ejemplo, un inhibidor de la acetilcolinesterasa es el gas neurotóxico sarin, utilizado en la primera guerra mundial. En 1995, tuvo lugar un gravísimo atentado en el metro de Tokio utilizando este gas.

### Efecto de la temperatura y del pH en la velocidad de una reacción enzimática

La velocidad de una reacción enzimática aumenta con la temperatura como es habitual en la mayor parte de las reacciones químicas. Sin embargo, se observa que a partir de una determinada temperatura, la velocidad empieza a disminuir. Ello se debe

al hecho de que se altera la estructura espacial de la proteína y, con ella, su actividad catalítica.

Con el pH ocurre algo análogo. Cada enzima tiene un pH óptimo, en el cual, la actividad enzimática es máxima. La estructura espacial de la proteína depende de las interacciones laterales entre los distintos grupos funcionales y éstas, de su estado de ionización, que depende del pH. El pH óptimo corresponde a la máxima concentración de la especie activa.

# Capítulo 5

## Fenómenos de superficie

Aunque frecuentemente se habla de sistemas homogéneos, nunca un sólido o un líquido son totalmente homogéneos. Las moléculas de la superficie tienen características diferentes a las del resto, debido a su entorno. Las interacciones que experimentan las moléculas de la superficie son diferentes a las de las moléculas del interior ( ver fig. 5.1). La resultante de las fuerzas intermoleculares que actúan sobre éstas es nula por simetría, mientras que la de las moléculas superficiales es distinta de cero y dirigida hacia el interior. Ello hace que las moléculas tiendan a situarse en el interior y que la sustancia tienda a adoptar la forma que suponga una menor superficie ( las gotitas de lluvia tienen forma esférica, que es la forma geométrica con una menor relación superficie/volumen). En fisicoquímica la superficie (sería más correcto hablar de capa superficial) tiene un espesor de unos pocos diámetros moleculares ( unas decenas de nm). Estas características peculiares de las moléculas de la superficie se manifiestan en dos tipos de fenómenos: adsorción y tensión superficial.

Para muchas propiedades de sólidos y líquidos, las características diferentes de las moléculas superficiales pueden despreciarse, porque constituyen una pequeña fracción del total. P. ej., 1 L de agua en forma de un cubo de 1 dm de arista tiene una superficie total de  $6 \text{ dm}^2$ . Si suponemos que están en la superficie aquellas moléculas situadas en una capa de  $10 \text{ \AA}$  de espesor, únicamente un  $6 \cdot 10^{-6} \%$  de las moléculas están en la superficie. En otros casos, por el contrario, la capa superficial tiene gran importancia. Si dispersamos el litro de agua en un aceite para preparar una emulsión con gotitas de  $100 \text{ \AA}$  de radio, un cálculo sencillo indica que en este caso la fracción de moléculas superficiales es del 27%.

Los fenómenos superficiales son importantes en muchos campos. Por citar algunos: cromatografía, catálisis heterogénea, detergencia, sistemas coloidales, etc.

### 5.1. Adsorción

La adsorción es la atracción de una sustancia sobre la superficie de otra. No debe confundirse con la absorción, que supone la penetración de una sustancia en el interior de otra. Las moléculas de la superficie de un sólido o un líquido tienen capacidad de atraer moléculas bien de una fase gaseosa o bien de una disolución. La sustancia que

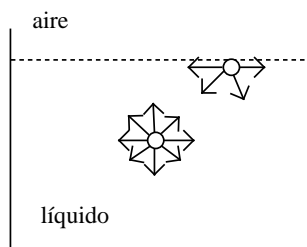


Figura 5.1: Esquema de las fuerzas que actúan sobre una molécula de la superficie y del interior de un líquido

adsorbe a otra se llama *adsorbente*, mientras que la que se adsorbe se llama *adsorbato*. El hecho de que se trata de un fenómeno de superficie puede ponerse de manifiesto poniendo en contacto una cierta cantidad de adsorbente con otra de adsorbato para, una vez alcanzado el equilibrio, medir la cantidad adsorbida. Si se repite el experimento, pulverizando el adsorbente (aumentando su superficie) se comprueba que la cantidad adsorbida es mucho mayor. Este hecho revela que un dato fundamental sobre cualquier adsorbente es su superficie específica (superficie por unidad de masa).

Desde el punto de vista del tipo de interacción entre adsorbente y adsorbato, la adsorción puede clasificarse en:

**-Fisisorción:** La atracción se debe a fuerzas de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido...). Es poco específica, con un calor de adsorción pequeño (comparable con el calor de vaporización); pueden formarse multicapas (capas adsorbidas sobre las primeras moléculas unidas a la superficie).

**-Quimisorción:** Se forma un enlace químico entre adsorbente y adsorbato. Es muy específica. Se forman monocapas.

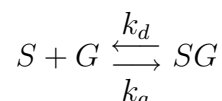
La adsorción es un proceso exotérmico, por lo que el proceso contrario (desorción) es endotérmico (hay que calentar para desorber un adsorbato).

### 5.1.1. Isotermas de adsorción

La cuantificación del fenómeno de la adsorción puede hacerse fácilmente poniendo en contacto cantidades conocidas de adsorbente y adsorbato en unas condiciones determinadas y midiendo la cantidad adsorbida, una vez establecido el equilibrio. Repitiendo el experimento con distintas cantidades iniciales de adsorbato, tendremos un conjunto de valores de cantidad adsorbida por una determinada cantidad de adsorbente,  $a$ , para distintos valores de concentración,  $c$ , o de presión,  $P$ , en el caso de adsorbatos gaseosos. Generalmente se trabaja a temperatura constante, con lo que las ecuaciones que relacionan  $a$  con  $c$  ó  $P$  se llaman isotermas de adsorción. Consideraremos las dos más sencillas:

#### -Isoterma de Langmuir:

Se cumple generalmente en casos de quimisorción (monocapas). El modelo de Langmuir supone que la superficie del adsorbente tiene unos *sitios* donde puede unirse el adsorbato, todos ellos iguales e independientes (la afinidad de un sitio hacia una molécula de adsorbato no se modifica por el hecho de que los sitios contiguos estén vacíos u ocupados). Supongamos la adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido:



$k_a$  y  $k_d$  son las constantes de velocidad de los procesos de adsorción y desorción, respectivamente. La velocidad de adsorción dependerá de la presión del adsorbato y de los sitios vacíos en el adsorbente. Si llamamos  $\theta$  a la fracción de sitios ocupados, tenemos una velocidad de adsorción:

$$v_a = k_a P(1 - \theta)$$

La velocidad de desorción dependerá de la fracción de sitios ocupados:

$$v_d = k_d \theta$$

A medida que progresa la adsorción  $\theta$  aumenta, con lo que la velocidad de adsorción disminuye y la de desorción aumenta. Llega un momento en que ambas se hacen iguales, es decir, se ha alcanzado el equilibrio:

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta$$

de donde:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{KP}{1 + KP}$$

donde, para obtener la última expresión, se ha dividido numerador y denominador por  $k_d$  ( $K = k_a/k_d$ ). La constante  $K$ , llamada constante de Langmuir, es característica de cada sistema y de la temperatura. La fracción de sitios ocupados es igual a la cantidad adsorbida en unas condiciones particulares dividida por la cantidad adsorbida cuando toda la superficie está ocupada, con lo que la ecuación de Langmuir puede escribirse:

$$\theta = \frac{a}{a_{max}} = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{Isoterma de Langmuir}$$

Esta ecuación corresponde a una hipérbola (es análoga a la de Michaelis-Menten). La cantidad de adsorbato adsorbida aumenta con P, pero la superficie llega a saturarse y, para valores altos de P,  $a$  se hace constante ( $a_{max}$ ). Si el lugar de tratarse de un adsorbato gaseoso, estuviese en disolución, el razonamiento sería totalmente análogo y la ecuación correspondiente igual, salvo con concentración en vez de presión:

$$\theta = \frac{a}{a_{max}} = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{Isoterma de Langmuir}$$

Con el fin de obtener los dos parámetros de la ecuación de Langmuir,  $a_{max}$  y K, puede linealizarse de varias formas, p. ej.:

$$a = a_{max} - \frac{1}{K} \frac{a}{c}$$

Así pues, una representación gráfica de  $a$  frente a  $a/c$  ( ó  $a/P$ ) debe dar una recta de pendiente  $1/K$  y ordenada en el origen  $a_{max}$ . El hecho de que los datos experimentales se ajusten razonablemente a una recta indica que el sistema sigue el modelo de Langmuir.

#### -Isoterma de Freundlich:

Otra ecuación que cumplen muchos sistemas es la de Freundlich, que es fundamentalmente empírica, aunque pueda justificarse teóricamente. Su expresión es:

$$a = KP^n \quad \text{o bien} \quad a = Kc^n$$

donde K y n son parámetros característicos de cada sistema a una temperatura determinada. La ecuación de Freundlich puede linealizarse tomando logaritmos:

$$\ln a = \ln K + n \ln P \quad \text{o bien} \quad \ln a = \ln K + n \ln c$$

de la representación gráfica de  $\ln a$  frente a  $\ln c$  o  $\ln P$  (o del análisis por regresión lineal) pueden obtenerse los dos parámetros de la ecuación. Como se ha mencionado anteriormente, para el ajuste de unos datos experimentales a una ecuación matemática no es necesario la linealización de ésta, pudiendo utilizarse procedimientos de regresión no lineal, muchos de los cuales se encuentran disponibles en programas informáticos de uso común.

## 5.2. Tensión superficial

Puesto que las moléculas de la superficie de un líquido se encuentran atraídas hacia el interior (fig. 5.1), el llevar moléculas a la superficie (aumentar la superficie) requiere la realización de un trabajo. La experiencia indica que este trabajo es proporcional al aumento de la superficie, para una temperatura dada y dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$  dadas (agua y aire, p. ej.):

$$\delta w = \gamma^{\alpha\beta} dS$$

La constante de proporcionalidad,  $\gamma^{\alpha\beta}$ , se llama tensión interfacial o tensión superficial si, como es lo más frecuente, una de las fases en contacto es gaseosa. En lo sucesivo utilizaremos simplemente el símbolo  $\gamma$ . La tensión superficial de un líquido representa, pues, el trabajo necesario para aumentar en una unidad su superficie. Sus unidades en el SI son  $J/m^2$  o bien, lo que es equivalente, N/m. Todavía se utiliza con frecuencia la unidad del sistema cegesimal dyn/cm, que equivale a mN/m. En la tabla 5.1 se recogen valores de la tensión superficial de varios líquidos. Es clara la relación entre tensión superficial y fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, en el benceno son de tipo Van der Waals, en el agua, puentes de hidrógeno, de mayor intensidad, y en el mercurio, enlace metálico. Cabe destacar el elevado valor de la tensión superficial del agua en relación con otros líquidos.

Cuadro 5.1: Tensión superficial de varios líquidos, a 20°C

Sustancia	$\gamma / mN.m^{-1}$
mercurio	485
agua	72,8
glicerina	63,4
aceite de oliva	35,8
petrolato líquido	33,1
benceno	28,9
cloroformo	27,1

### 5.2.1. Factores que afectan a la tensión superficial

Los factores más importantes que modifican la tensión superficial de un líquido son la temperatura y la presencia de solutos.

#### - Temperatura

La temperatura aumenta la agitación molecular y, en consecuencia, un aumento de temperatura hace que disminuya la tensión superficial. Existen numerosas ecuaciones que relacionan la tensión superficial de un líquido con la temperatura. Por ejemplo, la ecuación de Eötvös:

$$\gamma v^{2/3} = K(T_c - T)$$

donde  $v$  es el volumen molar del líquido,  $K$  una constante característica de cada líquido y  $T_c$  su temperatura crítica.

Se utilizan frecuentemente ecuaciones empíricas del tipo:

$$\gamma = A - B(T - C)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son constantes características de cada sustancia. Por ejemplo, para el agua, la tensión superficial, en mN/m puede calcularse a una temperatura dada por la ecuación:

$$\gamma = 73,5 - 0,15(T - 15)$$

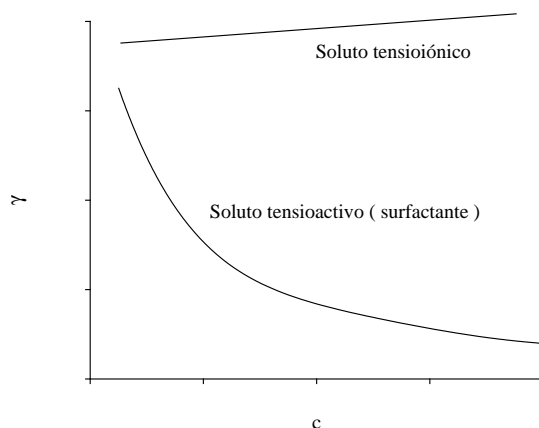


Figura 5.2: Influencia de la concentración de un soluto en la tensión superficial del disolvente

donde  $T$  es la temperatura en grados centígrados.

**- Presencia de solutos:**

Cuando se disuelve un soluto en un disolvente, generalmente se modifica la tensión superficial de éste. En relación con su efecto sobre la tensión superficial, podemos considerar dos tipos de solutos:

- *Tensioiónicos*: tienen gran afinidad por el disolvente, por lo que tienden a situarse en el interior de la disolución, rodeados de moléculas de disolvente (solvatados). Hacen que las moléculas de la superficie estén más atraídas hacia el interior, es decir, aumentan la tensión superficial. Este tipo de comportamiento lo tienen las sales inorgánicas en agua.

- *Tensioactivos (Surfactantes)*: se trata de moléculas anfífilas, con una parte liófila y otra liófoba, por lo que tienden a situarse en la superficie, con la parte liófila hacia el disolvente y la liófoba hacia la otra fase. Se interponen, pues, entre las moléculas de disolvente en la superficie provocando una disminución de la atracción entre éstas y, en consecuencia, de la tensión superficial. Su efecto es cuantitativamente más importante que el de las sustancias tensioiónicas. En la figura 5.2 se representa el efecto de los dos tipos de solutos (tensioiónicos y tensioactivos) sobre la tensión superficial del disolvente.

En la figura 5.3 se ilustra el efecto de la concentración de un soluto sobre la tensión superficial. Se trata de disoluciones acuosas de alcoholes. Los alcoholes son sustancias anfífilas, con el grupo hidroxilo polar (hidrófilo) y la cadena hidrocarbonada apolar (hidrófoba). Todos los alcoholes son, por tanto, tensioactivos y este carácter aumenta al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada (la parte hidrófoba) y, con ella, la tendencia a situarse en la superficie (a medida que aumenta la longitud de la cadena, disminuye el llamado balance hidrófilo-lipófilo). El etanol es miscible con agua en todas las proporciones, la solubilidad acuosa del alcohol amílico ( $C_5H_{11}OH$ ) es mucho menor y el alcohol cetílico ( $C_{16}H_{33}OH$ ) es prácticamente insoluble en agua.



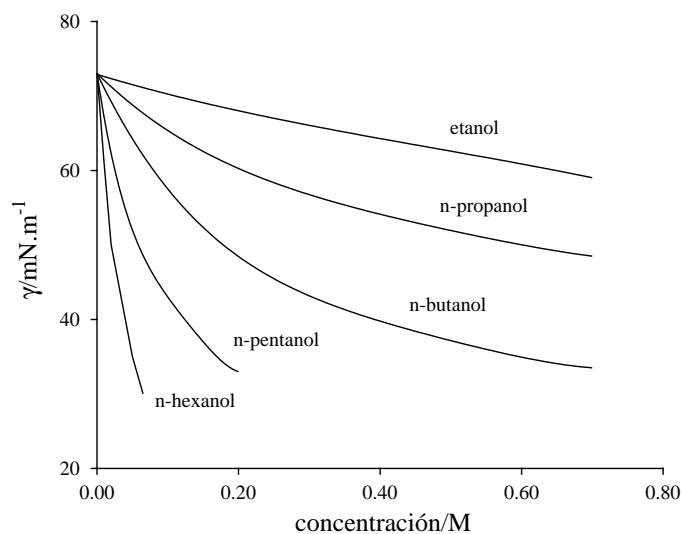


Figura 5.3: Variación de la tensión superficial con la concentración de disoluciones acuosas de distintos alcoholes

Un ejemplo fisiológico de la importancia de los tensioactivos se encuentra en el llamado surfactante pulmonar, que está constituido en su mayor parte por fosfolípidos ( fundamentalmente fosfatidilcolina ) y algunas proteínas. Los alveolos pulmonares se encuentran recubiertos por una capa acuosa. La tensión superficial del agua dificulta el proceso de la respiración (en la inspiración aumenta la superficie de los alveolos y, por tanto, de la película acuosa que los recubre, lo que implica la realización de un trabajo); la respiración se ve favorecida por la acción del surfactante pulmonar sobre la tensión superficial del agua que recubre los alveolos hasta el punto de que algunos niños prematuros necesitan respiración asistida por carecer de este tensioactivo.

La detergencia está directamente relacionada con los fenómenos de superficie. Se utiliza para eliminar partículas de suciedad ( generalmente grasas ) de superficies sólidas. Un detergente es un tensioactivo. Al disminuir la tensión superficial del disolvente (normalmente agua) hace que éste se ponga más en contacto con las partículas de grasa ( moje más dichas partículas, actúe como humectante ). Las moléculas de detergente se adsorben sobre la superficie de las partículas de grasa con sus partes hidrófilas en contacto con el agua, con lo que ésta puede arrastrarlas más fácilmente y mantenerlas en disolución ( en realidad, una suspensión coloidal ).

### 5.2.2. Isoterma de Gibbs

Las ideas cualitativas discutidas en el apartado anterior se pueden cuantificar con la isoterma de adsorción de Gibbs. En primer lugar es necesario definir la concentración superficial en exceso, que representa una medida de la tendencia del soluto a concentrarse o no en la superficie. Supongamos dos fases con un soluto repartido entre ambas

Cuadro 5.2: Agentes con actividad superficial (tensioactivos)

Aniónicos	Fórmula
Estearato sódico	$CH_3(CH_2)_{16}COO^- Na^+$
Oleato sódico	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^- Na^+$
Dodecil sulfato sódico (SDS)	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^- Na^+$
Sulfonato de dodecilbenceno sódico	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3^- Na^+$
Catiónicos	
Clorhidrato de laurilamina	$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+ Cl^-$
Bromuro de cetil-trimetilamonio	$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)^+ Br^-$
Fosfatidilcolina	$HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$
No iónicos	
Óxidos de polietileno, p. ej.	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$
Brij 35	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{28}OH$

(fig 5.4 ). La línea de puntos representa la superficie geométrica de separación entre las dos. La superficie fisicoquímica tiene un cierto espesor (el comprendido entre las dos líneas continuas). Hasta ellas se supone que tanto la fase  $\alpha$  como la  $\beta$  son homogéneas;  $n_\alpha$  y  $n_\beta$  son los moles de soluto que habría en las zonas  $\alpha$  y  $\beta$  de la capa superficial, si la concentración en ellas fuese la misma que la global de su fase;  $n_s$  son los moles de soluto que realmente hay en dicha capa superficial. La concentración superficial en exceso se define por la ecuación:

$$\Gamma \equiv \frac{n_s - (n_\alpha + n_\beta)}{A}$$

Es claro que una concentración superficial en exceso positiva indica que el número de moles en la capa superficial es mayor que el que teóricamente debería haber, es decir, el soluto tiende a concentrarse en la superficie: se trata de un tensioactivo. En el caso contrario tendríamos una sustancia tensioiónica. Estas sustancias modifican, como se ha dicho, la tensión superficial del disolvente, de acuerdo con la isoterma de adsorción de Gibbs, que no vamos a deducir:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{T,P}$$

En el caso de un soluto tensioactivo, la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración, con lo que la derivada en la expresión anterior tiene signo negativo y, por tanto, la concentración superficial en exceso resulta positiva (la sustancia tiende a concentrarse en la superficie). Si el soluto es tensioiónico, ocurre lo contrario.

### 5.3. Sistemas coloidales

El término *coloide* (derivado de la palabra griega que denomina a la cola) fue utilizado por primera vez por Graham en 1861 para describir aquellas sustancias que

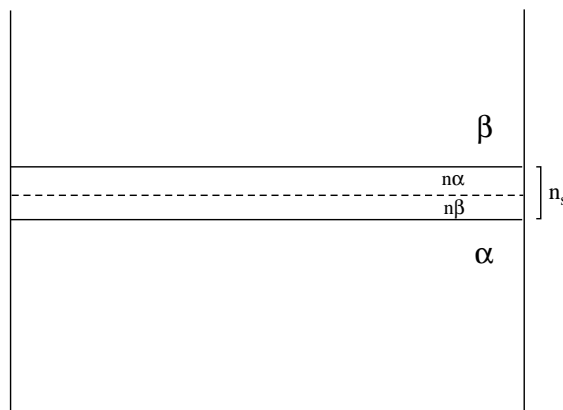


Figura 5.4: Interfase con un soluto adsorbido

difunden lentamente en disolución y no atraviesan las membranas animales ( por ejemplo, gelatina, almidón, albúmina, etc.) para distinguirlas de los *crystaloides* -sustancias fácilmente cristalizables- que difunden rápidamente en disolución y atraviesan dichas membranas. Graham había observado que las sustancias que difunden y atraviesan las membranas son, por lo general, de carácter cristalino y las que no lo hacen adoptan, al pasar a estado sólido, una disposición amorfa.

Estudios más precisos aconsejaron posteriormente abandonar esta clasificación, puesto que se comprobó que las propiedades de las disoluciones coloidales dependen frecuentemente más de su forma de preparación que de la propia naturaleza de la sustancia disuelta. Se mantiene, sin embargo, el término coloidal para designar un estado de la materia. En general, la ciencia de los coloides estudia los sistemas que contienen moléculas grandes o pequeñas partículas, es decir, sistemas que ocupan una situación intermedia -en lo que a tamaño se refiere- entre las disoluciones de sustancias con masa molecular relativamente pequeña y las dispersiones groseras. Hoy se dice que un sistema se encuentra en estado coloidal cuando las partículas de uno o varios de sus componentes poseen una o más dimensiones dentro del intervalo comprendido entre 1nm y  $1\mu m$ , aproximadamente. Puede también decirse que las partículas coloidales están constituidas por un número de átomos entre  $10^3$  y  $10^9$ .

Los sistemas físicos en los que una o varias sustancias están distribuidas por completo en el seno de otra pueden clasificarse, en razón del tamaño de partícula de aquéllas, en:

**Disolución verdadera:** partículas de diámetro inferior a 1nm

**Sistema coloidal:** partículas de diámetro entre 1 nm y  $1\mu m$

**Dispersión grosera:** partículas de diámetro entre  $1\mu m$  y  $100\mu m$

**Producto granuloso:** partículas de diámetro mayor que  $100\mu m$ .

La fisicoquímica de los sistemas coloidales está mucho menos desarrollada que la de las

disoluciones verdaderas. Se dispone de una gran cantidad de información experimental, pero la teoría no está tan bien establecida como en el caso de las disoluciones, a pesar de su indudable interés, como, por ejemplo, en la preparación de nuevos sistemas terapéuticos basados en micro y nanopartículas. Las partículas coloidales tienen una elevada relación superficie/volumen, por lo que los fenómenos de superficie son fundamentales en relación con la interpretación de sus propiedades. Ello justifica su inclusión en este capítulo.

### 5.3.1. Clasificación de los sistemas coloidales

Los sistemas coloidales pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios. Así, según la estructura de la fase dispersa, pueden dividirse en:

- a.- Dispersiones coloidales:** la fase dispersa está constituida por materia en un grado de subdivisión tal que el tamaño de las partículas corresponde al intervalo coloidal. Son termodinámicamente inestables, debido a su gran energía libre de superficie, y, en general, irreversibles: no se reconstruyen fácilmente después de una separación de fases.
- b.- Disoluciones de macromoléculas:** son en realidad disoluciones verdaderas de sustancias de elevada masa molecular; son termodinámicamente estables y reversibles.
- c.- Coloides de asociación:** están formados por monómeros (moléculas de baja masa molecular) agrupados en agregados llamados *micelas*. Son termodinámicamente estables y reversibles.

Debe hacerse notar que el concepto de coloides reversibles e irreversibles es relativo, pues puede depender de la forma de operar en cada caso. Así, p. ej., a partir de la albúmina precipitada de sus disoluciones por medio de un electrolito puede reconstituirse la disolución añadiendo disolvente. En cambio, si la albúmina se precipita por la acción del calor, resulta irreversible.

Desde otro punto de vista, los coloides pueden dividirse en:

- a.- Coloides liófilos:** la fase dispersa tiene gran afinidad hacia el disolvente.
- b.- Coloides liófilos:** la fase dispersa tiene poca afinidad hacia el disolvente.

Las disoluciones de macromoléculas y los coloides de asociación son en general liófilos, mientras que las dispersiones coloidales son muy frecuentemente liófilas.

Una disolución coloidal que presenta el aspecto de un líquido se conoce también con el nombre de *sol*. Hay algunos coloides, como la gelatina, que cuando se disuelven en pequeña cantidad dan lugar a una disolución en estado de sol, pero si se intenta concentrarlos más, la disolución se va haciendo cada vez más viscosa, hasta que se forma un conglomerado de aspecto semisólido que recibe el nombre de *gel*.

Consideraremos, a continuación, algunos aspectos básicos de los distintos tipos de sistemas coloidales:

#### **Dispersiones coloidales:**

En este tipo de sistemas, las partículas coloidales están dispersadas como una fase separada (fase dispersa) en un medio continuo, el disolvente, que se denomina frecuentemente medio de dispersión. El estado de agregación de ambos determina el tipo de dispersión, que recibe, según los casos, diferentes denominaciones (tabla 5.3). Las que más interés tienen en la práctica son las que tienen un medio de dispersión líquido

Cuadro 5.3: Tipos de dispersión coloidal

Fase dispersa	Medio de dispersión	Nombre	Ejemplos
líquido	gas	aerosol líquido	niebla, pulverizados líquidos
sólido	gas	aerosol sólido	humo, polvo en aire
gas	líquido	espuma	espumas, cerveza
líquido	líquido	emulsión	leche, mahonesa
sólido	líquido	suspensión	sol de oro
gas	sólido	espuma sólida	pedra pómez
líquido	sólido	espuma sólida	ópalo, perlas
sólido	sólido	suspensión sólida	vidrio coloreado

(espuma, emulsión, suspensión) o gaseoso (aerosoles).

Las suspensiones (se distingue, según el tamaño de las partículas entre nano y micro suspensiones) o las emulsiones (análogamente, se habla de nano o micro emulsiones) pueden resultar menos inestables termodinámicamente reduciendo la tensión interfacial mediante la adición de un agente tensioactivo, que se encarga de reducir la energía libre superficial.

En Farmacia, las suspensiones se usan para la administración oral de mezclas, la aplicación externa de lociones y en inyectables. El tamaño de las partículas debe ser pequeño pero, generalmente, se encuentra en el límite superior del intervalo coloidal. En ocasiones supera dicho límite. Una suspensión farmacéutica no debe sedimentar rápidamente pero, en cualquier caso, las partículas que lo hagan deben formar flóculos sueltos, poco consistentes. De particular interés son las emulsiones (dispersión de un líquido en otro, en forma de pequeñas gotitas). Los dos líquidos son, en la mayor parte de los casos agua y un aceite, denominándose emulsiones o/w las de aceite en agua y w/o las de agua en aceite (de los nombres en inglés oil y water).

El uso de emulsiones en Farmacia es tan amplio que es imposible discutirlo aquí. Sin embargo, pueden mencionarse algunas razones de su uso. Las sustancias oleosas son mucho mejor aceptadas y a menudo se absorben mejor cuando se administran en forma de emulsiones. Fármacos que son insolubles en agua pero solubles en un aceite se pueden administrar en una emulsión como forma de dosificación. Cuando es necesario prolongar la acción de un medicamento que podría dispersarse con demasiada facilidad en una disolución acuosa, se puede hacer que se disuelva más lentamente si es soluble en fase oleosa y se administra como una emulsión.

#### **Disoluciones de macromoléculas:**

Las macromoléculas difieren de las moléculas ordinarias en su tamaño y por estar formadas por la repetición de una o varias unidades similares (monómeros). Convencionalmente se habla de macromoléculas a partir de masas moleculares del orden de 10000. Hay dos grandes tipos de macromoléculas: naturales y sintéticas. Algunas sustancias macromoleculares son capaces de disolverse formando disoluciones verdaderas de macromoléculas simples. Estas disoluciones serán coloidales si al menos una de las dimensiones moleculares se encuentra dentro del tamaño coloidal (1 nm a 1  $\mu$ m).

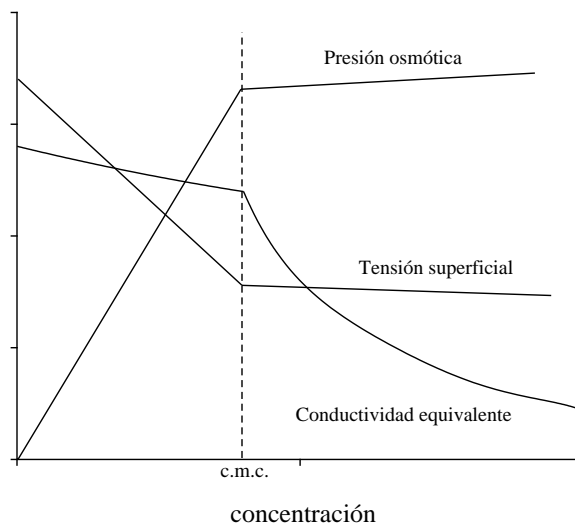


Figura 5.5: Variación (esquemática) de distintas propiedades físicas con la concentración de un tensioactivo

Existen numerosos ejemplos de este tipo de sistemas. Así, entre las macromoléculas naturales: disoluciones acuosas de proteínas (albúmina, gelatina, enzimas, etc.), polisacáridos (almidón), ácidos nucleicos (ADN, ARN); con macromoléculas sintéticas en disolventes orgánicos: poliestireno en cloroformo o en tolueno, etc.

Son termodinámicamente estables y, generalmente, se reconstituyen con facilidad tras la separación de soluto y disolvente. Las macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos contienen muchos grupos ionizables, es decir, son polielectrolitos. Su disposición y plegamiento en el estado natural se altera hacia conformaciones más aleatorias por calentamiento, cambios de pH o de fuerza iónica o por adsorción en una interfase. Este cambio se llama desnaturalización y altera las propiedades de la disolución macromolecular.

#### **Coloides de asociación (micelas).**

Ciertos tipos de moléculas pequeñas son capaces de asociarse en disolución como resultado de interacciones intermoleculares, formando agregados de dimensiones coloidales denominados coloides de asociación o micelas.

Las sustancias que se comportan de esta manera son, principalmente, agentes tensioactivos, entre ellos, jabones, detergentes, ciertos colorantes (azul de metileno), fosfolípidos (lecitina), etc.

Los coloides de asociación, al igual que las disoluciones de macromoléculas, son termodinámicamente estables y reversibles.

La existencia de micelas fue propuesta por primera vez por Mc Bain para explicar las propiedades físicas de disoluciones de agentes tensioactivos.

En disoluciones muy diluidas, los agentes tensioactivos iónicos -tanto aniónicos como catiónicos- se comportan como electrolitos normales. En un intervalo relativamente

pequeño de concentración, las tendencias en ciertas propiedades físicas de estas disoluciones ( presión osmótica, conductividad eléctrica, tensión superficial, etc.) experimentan cambios bruscos, como puede verse en la figura. al *valor medio* de ese intervalo de concentración se le llama concentración micelar crítica, C.M.C (ver fig.5.5). A valores superiores a la C.M.C., la presión osmótica resulta anormalmente baja, lo que puede justificarse admitiendo que que las molécula se están asociando, dado que la presión osmótica es una propiedad coligativa y depende, por tanto, del número de *partículas* presentes en la disolución; la conductividad molar es apreciable por encima de la C.M.C., lo que indica que las moléculas aún sufren disociación iónica. La tensión superficial empieza a mantenerse aproximadamente constante a partir de la C.M.C., lo que indica que las moléculas de tensioactivo pasan al interior de la disolución en lugar de concentrarse en la superficie.

#### **Factores que modifican la C.M.C.**

Fundamentalmente influyen en la C.M.C. los siguientes factores:

- Aumento de la parte hidrófoba en las moléculas de tensioactivo. Ej. : para una serie homóloga, cada grupo  $-CH_2$  hace que la C.M.C. se reduzca aproximadamente a la mitad.
- Adición de electrolitos: se reducen las fuerzas repulsivas entre los grupos cargados (efecto de apantallamiento), con lo cual aumenta la tendencia a agruparse y, en consecuencia, disminuye la C.M.C.
- Variación de la temperatura: Al disminuir la temperatura, disminuye la agitación térmica y aumenta la facilidad para agruparse. Este efecto es cuantitativamente menos importante que los dos anteriores.

Al considerar la formación de micelas hay que tener en cuenta, como mínimo, tres contribuciones:

- a) interacciones entre cadenas hidrocarbonadas
- b) interacciones entre grupos polares
- c) interacciones entre cadenas hidrocarbonada y grupos polares

#### **Fenómeno de Krafft**

Los tensioactivos que forman micelas presentan un fenómeno que consiste en un aumento rápido de la solubilidad por encima de una determinada temperatura que se conoce como temperatura de Krafft. El tensioactivo no asociado tiene una solubilidad limitada que a baja temperatura puede ser inferior a su C.M.C., por lo que en esas condiciones no llegan a formarse micelas. Al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad y llega un momento en que se sobrepasa la C.M.C. con lo que la solubilidad aumenta bruscamente, dado que las micelas son mucho más solubles que los monómeros aislados.

#### **Aplicaciones:**

Una de las propiedades más importantes de las disoluciones micelares es su capacidad de solubilizar sustancias insolubles o poco solubles en agua. El fenómeno es estrictamente micelar, como se demuestra cuando al representar gráficamente la solubilidad de un compuesto orgánico en disoluciones acuosas de tensioactivo frente a la concentración de éste se observa que, a concentraciones inferiores a la C.M.C., la solubilidad es muy pequeña, aumentando bruscamente al sobrepasarse ese valor.

La existencia de productos farmacéuticos con solubilidad en agua muy limitada ha

presentado problemas en la formulación de las dosis. Antes de la utilización de tensioactivos, una forma de aumentar la solubilidad era el empleo de cosolventes o de agentes hidrotrópicos. Sin embargo, el uso de mezclas alcohol-agua es muy limitado y los compuestos hidrotrópicos sólo son efectivos a altas concentraciones.

Los agentes solubilizantes utilizados en Farmacia deben cumplir una serie de exigencias:

- No alterar la actividad del medicamento (disminuirla, obstaculizarla o potenciarla).
- No provocar acciones secundarias fisiológicas no deseadas.
- No deben tener acción tóxica en el uso prolongado.
- Deben ser compatibles química y físicamente con todos los fármacos y coadyuvantes y/o excipientes contenidos en el preparado.

### 5.3.2. Propiedades eléctricas de los sistemas coloidales. Doble capa eléctrica

Las partículas coloidales adquieren carga eléctrica de un determinado signo por ionización, por adsorción de iones o por ambas causas. Esta carga es determinante fundamental de la estabilidad de los sistemas coloidales. En las proximidades de una partícula con un determinado signo se encuentran preferentemente iones de signo contrario (contraiones), formando una estructura que se conoce como doble capa eléctrica. Una primera capa de contraiones se encuentra firmemente adsorbida sobre la superficie de la partícula. Se llama capa de Stern.

A continuación los iones se encuentran más libres como resultado de los movimientos térmicos que tienden a desordenar de forma aleatoria el sistema pero en las proximidades de la partícula hay más probabilidad de encontrar contraiones. Esta parte de la doble capa se llama capa difusa o de Gouy-Chapman.

El potencial electrostático (trabajo necesario para llevar la unidad de carga del mismo signo que la partícula desde el infinito a un punto determinado) varía con la distancia a ésta según se ve en la figura 5.7.

Se representan esquemáticamente las variaciones de potencial para dos valores de fuerza iónica. Al aumentar ésta, el potencial baja más rápidamente a cero, debido al efecto de apantallamiento de los contraiones. Se dice que tiene lugar una compresión de la doble capa. El potencial en el plano de deslizamiento entre la superficie cargada (partícula más nube iónica que se desplaza con ella) y la disolución de electrolito se llama potencial electrocinético o potencial  $\zeta$  (zeta). Puede medirse, por ejemplo, por electroforesis.

### 5.3.3. Estabilidad de los sistemas coloidales

Como se ha dicho, un sistema coloidal tiene como característica importante una elevada relación superficie/volumen en las partículas de la fase dispersa. Un cálculo elemental puede dar idea de hasta qué punto ésto es así: 1L de agua en forma cúbica tiene una superficie de  $0.06 \text{ m}^2$  y una relación superficie/volumen de  $60 \text{ m}^{-1}$ . Si esa



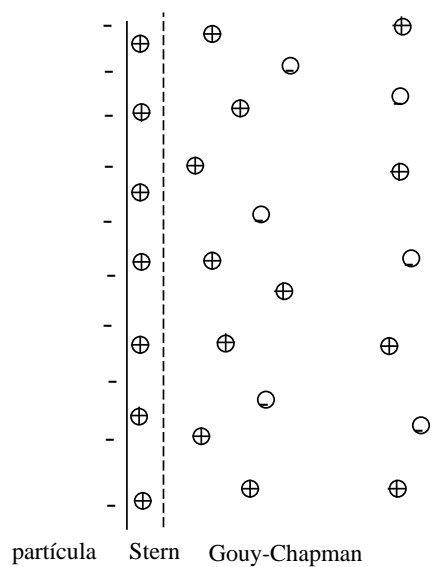


Figura 5.6: Esquema de una estructura de doble capa eléctrica

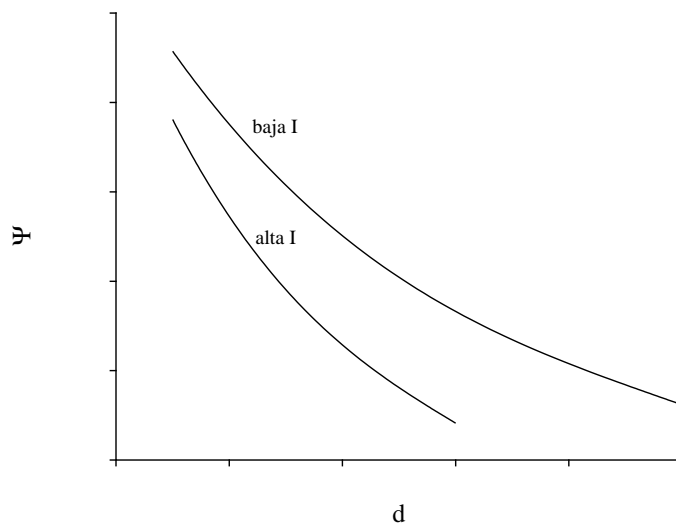


Figura 5.7: Variación del potencial electrostático con la distancia a la superficie de una partícula, para dos valores diferentes de fuerza iónica

misma cantidad de agua se disgrega para formar una emulsión en aceite, en gotitas de  $100 \text{ \AA}$  de radio, es fácil calcular que la superficie pasa a ser  $3 \cdot 10^5 m^2$  y la relación superficie/volumen,  $3 \cdot 10^8 m^{-1}$ .

La termodinámica demuestra que un sistema de estas características tiende espontáneamente a reducir su relación superficie/volumen. En efecto, para un proceso infinitesimal reversible en una sustancia pura (sólida o líquida) en presencia de su vapor se cumple:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA \quad (5.1)$$

siendo A la superficie y, por tanto,  $\gamma dA$  el trabajo útil (trabajo distinto del de expansión, en este caso, trabajo de superficie). Así pues:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (5.2)$$

Puesto que la tensión superficial es siempre positiva, G aumenta con la superficie y, dado que, a T y P constantes, un proceso espontáneo implica disminución de G, el sistema tenderá a tener la menor superficie. Ello hace que, en principio, los sistemas coloidales sean inestables, tendiendo las partículas a unirse entre sí; no obstante, pueden estabilizarse por diversos factores que se discutirán a continuación:

#### a) Coloides liófbos:

Los coloides liófbos son termodinámicamente inestables, debido a la tendencia de la energía libre superficial y el área interfacial a disminuir. Sin embargo, la velocidad de agregación de las partículas puede ser muy baja, en cuyo caso el coloide puede ser considerado estable desde un punto de vista cinético.

Los coloides liófbos deben esa estabilidad fundamentalmente a repulsiones electrostáticas, ya que, como se ha mencionado, estas partículas adquieren generalmente en disolución carga eléctrica. Diversos factores pueden desestabilizar el sistema coloidal dando lugar a la agregación de la fase dispersa y la consiguiente separación de fases, fenómeno que se conoce como coagulación o floculación. La adición de un electrolito produce la compresión de la doble capa eléctrica, permitiendo un mayor acercamiento entre las partículas y favoreciendo, por tanto, su unión. La regla de Schultze y Hardy recoge las observaciones sobre la acción coagulante de muchos electrolitos inertes, estableciendo que las concentraciones requeridas de contraiones monovalentes/divalentes/trivalentes están aproximadamente en la relación  $1/10^{-2}/10^{-3}$ , es decir, depende mucho de la carga de los mismos. Así pues, frecuentemente es necesaria una cierta concentración de electrolito para estabilizar las partículas coloidales liófbas, al dotarlas de carga eléctrica por adsorción; sin embargo, un exceso de electrolito puede producir su desestabilización. Un ejemplo puede ser la preparación de mahonesa, emulsión de aceite en una fase acuosa. Es conveniente añadir un electrolito para su estabilización (sal, vinagre, zumo de limón, etc.) pero un exceso de éste puede desestabilizar la emulsión, haciendo que la salsa "se corte".

En ocasiones, determinados iones se adsorben sobre la superficie coloidal ya cargada, neutralizando, al menos en parte, su carga y dando lugar a su desestabilización; puede incluso llegarse a la reestabilización del coloide por inversión de la carga (efecto de iones

dodecilamonio sobre coloides negativos, p. ej.). Se puede también desestabilizar un sistema coloidal por inmersión en un precipitado voluminoso ( $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ , etc.) o por adición de polímeros orgánicos sintéticos (generalmente polielectrolitos) que forman enlaces puente entre las partículas coloidales, dando lugar a flóculos suficientemente grandes como para que puedan precipitar o ser eliminados por filtración. Estos polímeros tienen gran utilidad en el tratamiento de aguas para el consumo y aguas residuales.

Los coloides liófilos pueden también estabilizarse por adición de un agente protector o estabilizante. Se trata de coloides liófilos o sustancias tensioactivas que se adsorben en la superficie de las partículas liófilas y producen alguno o varios de los siguientes efectos:

- reducción de la tensión interfacial
- aumento de la carga superficial de la partícula coloidal ( aumento del potencial  $\zeta$  )
- transformación de la superficie hidrófoba en hidrófila
- protección mecánica.

En el caso particular de emulsiones, el agente protector se llama también emulsificante. Un ejemplo de agente protector es la caseína, proteína que estabiliza las gotitas de grasa emulsionadas en la leche. La leche se corta cuando, por efecto de algún microorganismo, la lactosa se transforma en ácido láctico, baja el pH y llega a alcanzarse el punto isoelectrico de la caseína.

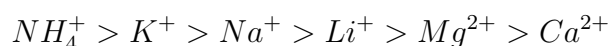
### b) coloides liófilos

Los coloides liófilos deben su estabilidad fundamentalmente a su afinidad por el medio de dispersión. Aunque para coloides liófilos cargados el efecto de la doble capa eléctrica es esencialmente el mismo, no es tan importante como en los liófilos. En este caso, para precipitar coloides hidrófilos, se requieren concentraciones altas de electrolitos y el proceso se conoce como salting-out. El efecto del electrolito no es, esencialmente, alterar la carga de las partículas, sino provocar su deshidratación por el hecho de que los iones inmovilizan moléculas de agua. El sulfato amónico, sal muy soluble en agua, se disocia en iones con gran afinidad hacia las moléculas de ésta y, por ello, se utiliza frecuentemente para precipitar proteínas de sus disoluciones.

La capacidad de los distintos iones para producir este efecto viene dada por la serie de Hofmeister (no existe unanimidad en el orden). Para aniones:



y para cationes:



El hecho de que la estabilidad de los coloides liófilos se deba en gran parte a la solvatación se pone de manifiesto si se añade alcohol o acetona a la disolución acuosa. Al tener estos compuestos gran afinidad por el agua, pueden producir una inestabilidad en el sistema que lleve a su coagulación.